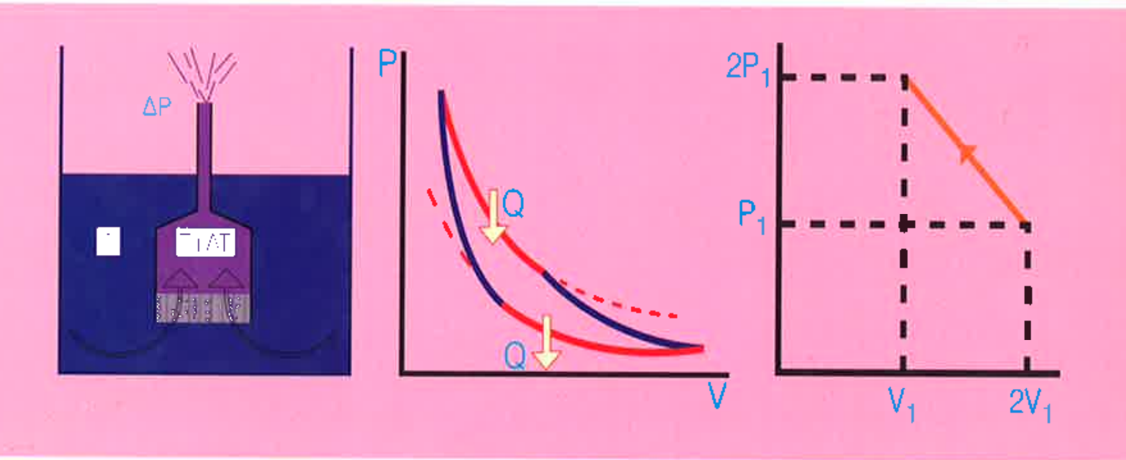
الاستاذ الدكتور

فلاح حسن حسين

مبادئ الثرموديناميك





الطبعة الثانية 2012

مبادئ الثرموديناميك

الأستاذ الدكتور
فلاح حسن حسين
كلية العلوم - جامعة بابل

الطبعة الثانية مزيدة ومنقّحة

2012



مفردات كتاب مبادئ الثرموديناميك

الفصل الأول
الخواص العامة للغازات
General Properties of Gases

الفصل الثاني
الغازات المثالية والغازات الحقيقية
Ideal and Real Gases

الفصل الثالث

القانون الأول للثرموديناميك

The First Law of Thermodynamics

الفصل الرابع
الكيمياء الحرارية
Thermochemistry

الفصل الخامس
القانون الثاني للثرموديناميك
Second Law of Thermodynamics

الفصل السادس

القانون الثالث للثرموديناميك

Third Law of Thermodynamics

الفصل السابع
الخواص العامة للسوائل
General Properties of Liquids

الفصل الثامن
اتزانات الأطوار
Phase Equilibria

الفصل التاسع
أنظمة المكون الواحد
One – Component Systems

الفصل العاشر
الأنظمة متعددة المكونات
Multicomponent Systems

الفصل الحادي عشر
المحاليل
Solutions

الفصل الثاني عشر

الخواص الترابطية للمحاليل

Colligative Properties of Solutions

الفصل الثالث عشر
التوازن الكيميائي
Chemical Equilibrium

الفصل الرابع عشر
الثرموديناميك الإحصائي
Statistical Thermodynamics

مقدمة الطبعة الثانية

بِسْمِ ٱللَّهِ ٱلرَّحْمَٰنِ ٱلرَّحِيمِ

﴿ وَقُلِ ٱعْمَلُواْ فَسَيَرَى ٱللَّهُ عَمَلَكُمْ وَرَسُولُهُۥ وَٱلْمُؤْمِنُونَ ﴾

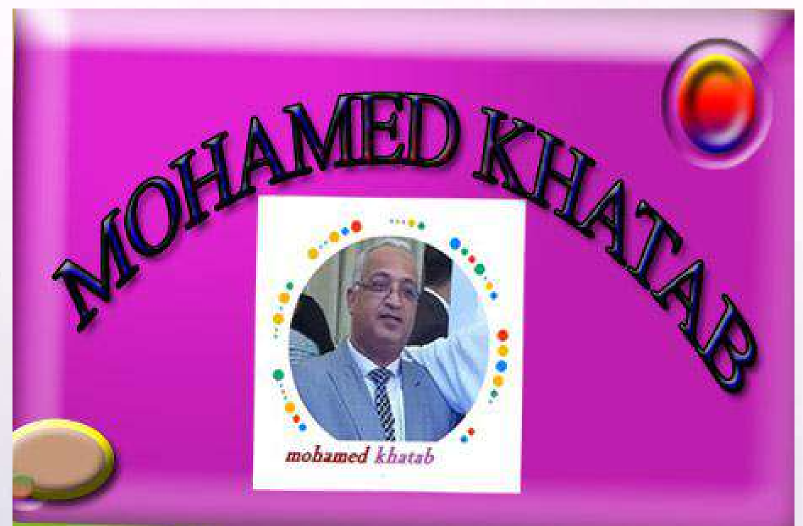
صدق الله العلي العظيم

بعد نفاذ النسخ المطبوعة في الطبعة الأولى وزيادة الطلب على كتاب **(مبادئ الثرموديناميك)** تم التوكل على الله بالشروع للأعداد للطبعة الثانية. تم إجراء تصحيح للأخطاء المطبعية التي ظهرت في الطبعة الأولى إضافة إلى إجراء بعض الإضافات الضرورية.

أتمنى من الله أن أكون قد وفقت بذلك ومن الله التوفيق.

فلاح حسن حسين

آذار 2012



مقدمة الطبعة الأولى

يعتمد هذا الكتاب **(مبادئ الثرموديناميك)** بوصفه كتابا منهجياً لطلبة الصفوف الثانية لاقسام الكيمياء في كليات العلوم في الجامعات العراقية وهو المنهج المتبع نفسه في اقسام الكيمياء في كليات التربية. وقد لاحظت من خلال قيامي بتدريس مادة الكيمياء الفيزياوية في الجامعات العراقية وبعض الجامعات العربية وجود نفور عند أغلب الطلبة من هذه المادة ووجدت ان السبب هو وجود ضعف في فهم مادة الرياضيات وينعكس ذلك سلبا على تقبل الطلبة لمادة الكيمياء الفيزياوية، لذلك تم اعتماد اسلوب مبسط في تأليف الكتاب بحيث يمكن استيعابه بسهولة وبالاعتماد على المعلومات الاساسية في مادة الرياضيات والتي تعلمها الطالب خلال دراسته في المرحلة الاعدادية.

يشمل الكتاب اربعة عشر فصلا يبدا من الخواص العامة للغازات وقوانينها المختلفة ومن ثم القوانين الاربعة للثرموديناميك وبعدها تم الانتقال الى السوائل وخواصها ثم المحاليل وخواصها المختلفة والعلاقات الثرموديناميكية لها. لقد تم في الفصل الرابع عشر توضيح فكرة اساسية عن الثرموديناميك الاحصائي وعن الخواص العيانية والخواص المجهرية.

لقد تم وضع عشرة أمثلة محلولة في نهاية كل فصل من الفصول وتم اعتماد الوحدات بأنظمة مختلفة لكي يتعود الطالب على استخدام انظمة الوحدات المختلفة.

ويعد هذا الكتاب مصدرا مهما لطلبة الدراسات العليا الذين يدرسون مادة الثرموديناميك كما يعد كذلك مصدرا مهما لطلبة اقسام الفيزياء والهندسة وعلم المواد والصيدلة الذين يدرسون مادة الثرموديناميك الكلاسيكي والثرموديناميك الاحصائي.

اتمنى ان اكون قد ساهمت مساهمة متواضعة في رفد المكتبة العربية باحد المصادر العلمية، ومن الله التوفيق.

المؤلف

تشرين الأول 2011

الفصل الأول

CHAPTER ONE

الخواص العامة للغازات

General Properties of Gases

الفصل الأول

الخواص العامة للغازات

General Properties of Gases

1-1 مقدمة	Introduction
2-1 ضغط الغاز	Gas Pressure
1-2-1 مقياس الضغط الجوي	The Barometer
3-1 حجم الغاز	Gas Volume
4-1 درجة الحرارة وكمية الحرارة	Temperature and Heat
5-1 قانون الصفر للثرموديناميك	Zeroth Law of Thermodynamics
6-1 قوانين الغاز	The Gas Laws
1-6-1 قانون بويل	Boyle's Law
2-6-1 قانون شارل أو قانون غايلوساك	Charles's Law or Gay-Lussac's Law
3-6-1 قانون افوكادرو	Avogadro's Law
7-1 قانون الغاز المثالي	The perfect Gas Law
8-1 الغاز المثالي وثابت الغاز	Ideal Gas and Gas Constant
9-1 قانون دالتون للضغوط الجزئية	Dalton's Law of Partial Pressures
أمثلة	Examples

الفصل الأول

الخواص العامة للغازات

General Properties of Gases

1-1 مقدمة Introduction

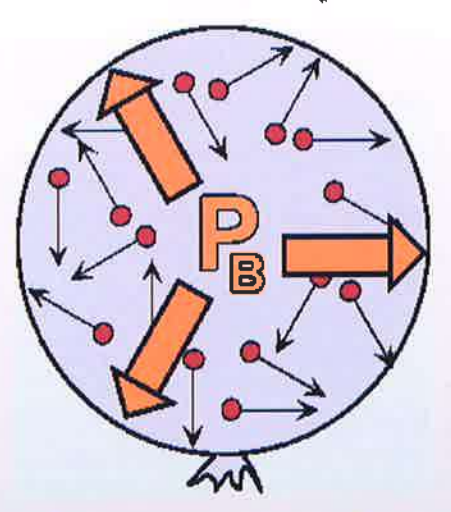
المشاهدات التجريبية للغازات تبين أن الغاز ليس له حجم ثابت، وليس له شكل ثابت حيث أن دقائقه تملأ الإناء الذي توضع فيه مهما كان حجمه ومهما كان شكله. إن سبب ذلك يعود إلى أن دقائق الغاز تتحرك بسرعة كبيرة جداً وبصورة عشوائية، وإن المسافات البينية بينها كبيرة بما فيه الكفاية إلى الحد الذي لا يمكن إعاقة حركتها نتيجة للتجاذب الموجود بين هذه الدقائق.

الكثافة القليلة للغازات عند مقارنتها مع الحالة السائلة والصلبة دليل آخر على أن المسافات بين دقائقها كبيرة جداً. إن مول واحد من الم السائل عند 100م° وتحت ضغط 1 جو يشغل حجماً وقدره 18.8سم^3 بينما تحتل الكمية نفسها من بخار الماء وعند الظروف نفسها المذكورة حجماً قدرة 30200سم^3، أي أن حجم الكمية نفسها من الغاز اكبر بأكثر من 1600 مرة من حجم السائل في الظروف نفسها.

من الخواص المميزة للغازات بأنها تتصرف (تقريباً) بنفس الطريقة عند تغير الضغط أو درجة الحرارة وبهذه الخاصية تختلف تماماً عن المواد السائلة والصلبة.

2-1 ضغط الغاز Gas Pressure

الضغط هو القوه المسلطة على وحدة المساحة، والغاز يسلط قوه من قبل دقائقه (جزئيات كانت أو ذرات أو ايونات) تضغط على جدار الإناء الذي تحتويه. تتحرك دقائق الغاز داخل المنطاد بسهوله وبحرية وتحصل اصطدامات كثيرة جدا (يصل عددها الى الاف البلايين من التصادمات في منطاد صغير خلال الثانية الواحدة)، وتكون هذه التصادمات بين دقائق الغاز وكذلك بين الدقائق وجدار المنطاد (لاحظ الشكل 1-1). إن قوة تأثير كل تصادم منفرد تكون صغيرة جدا حيث لا يمكن قياسها بسهولة، ولكن لهذا العدد الهائل من التصادمات قوة معتبرة يمكن قياسها وهذه هي التي تمثل ضغط الغاز داخل المنطاد .يمثل P_B الضغط الداخلي الذي يولده الغاز.



شكل 1-1 ضغط الغاز داخل المنطاد

ولفهم ذلك نتصور أن كمية من غاز معين موجود داخل اسطوانة تحوي على مكبس حر الحركة. لكي نتمكن من المحافظة على وجود الغاز داخل الاسطوانة لابد من وجود ثقل معين نضعه فوق المكبس وليكن وزنه (F) حيث

أنه يمثل القوه المسلطة على المكبس وهذه القوة توازن القوة المسلطة من قبل الغاز لكي ترفع المكبس إلى الأعلى.

إن ضغط الغاز يمثل $(\frac{F}{A})$ حيث أن A تمثل مساحة المقطع العرضي للمكبس.

يعبر عن ضغط الغاز بوحدات الباسكال (Pa) حسب النظام العالمي للوحدات SI وهذا الرمز المستخدم للتعبير الفرنسي عن النظام العالمي للوحدات Le Système International d'Unités. يعرف الباسكال بأنه نيوتن واحد على المتر المربع.

$$1\ Pa = 1\ Nm^{-2}$$

$$1\ Pa = 1\ Kg\ m^{-1}\ s^{-2}$$

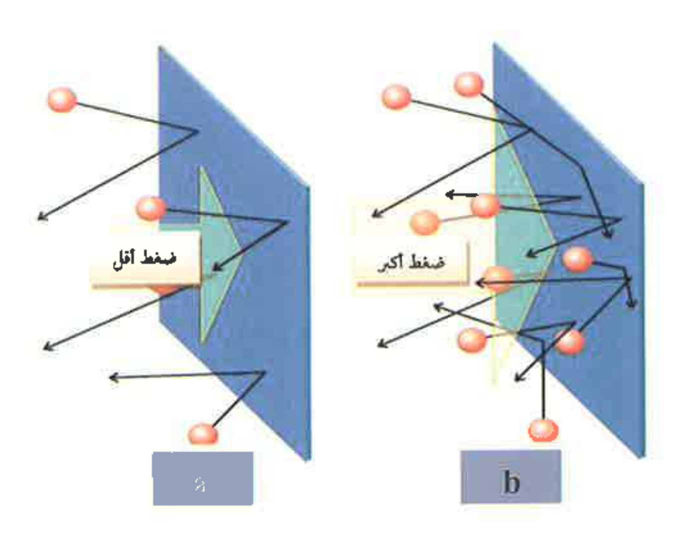
الجدول 1-1 وحدات الضغط المختلفة ورمز كل وحدة من هذه الوحدات.

جدول 1-1 وحدات الضغط المختلفة

القيمة العددية	الرمز	اسم الوحدة
$1\ Nm^{-2}$	Pa	Pascal باسكال
$1\ 0^5$ Pa	bar	bar بار
1 01325 Pa	atm	atmosphere جو
133.322Pa	torr	Torr تور
133.322Pa	mmHg	millimeter of mercury ملم زئبق
6.894757 k Pa	psi	pound per square inch باوند انج$^{-2}$

عدد التصادمات مابين دقائق الغاز وجدار المحتوي (الإناء الذي يوجد فيه الغاز) هي التي تحدد قيمة ضغط الغاز. الشكل 1-2 يوضح الفرق مابين الضغط

في محتويين، حيث ان عدد التصادمات في المستوى b أكثر من عدد التصادمات في المحتوى a وبذلك يكون الضغط في b اكبر منه في a

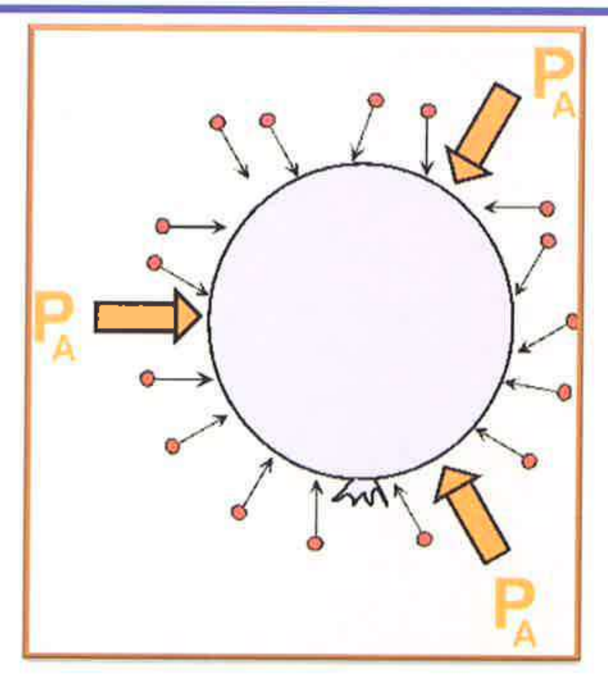


شكل 1-2 علاقة عدد التصادمات بالضغط

1-2-1 مقياس الضغط الجوي The Barometer

المثال الذي ذكرناه في الفقرة السابقة حول ضغط الغاز في المنطاد، هنالك ضغط يقابله من الخارج، وهو الضغط الذي يسلطه الهواء الخارجي ويكون تاثيره مقابل تاثير الضغط الداخلي للغاز في المنطاد وكما هو موضح في الشكل 1-3.

P_A يمثل الضغط الخارجي الذي تسلطه دقائق الهواء على سطح المنطاد.



شكل 1-3 الضغط الجوي

إن عمود الهواء الموجود فوق سطح الارض يسلط قوة على كل سم^2 مكافئة لكتلة قدرها 1034غم وذلك لأنه وحسب قانون نيوتن

$$f = ma \qquad 1-1$$

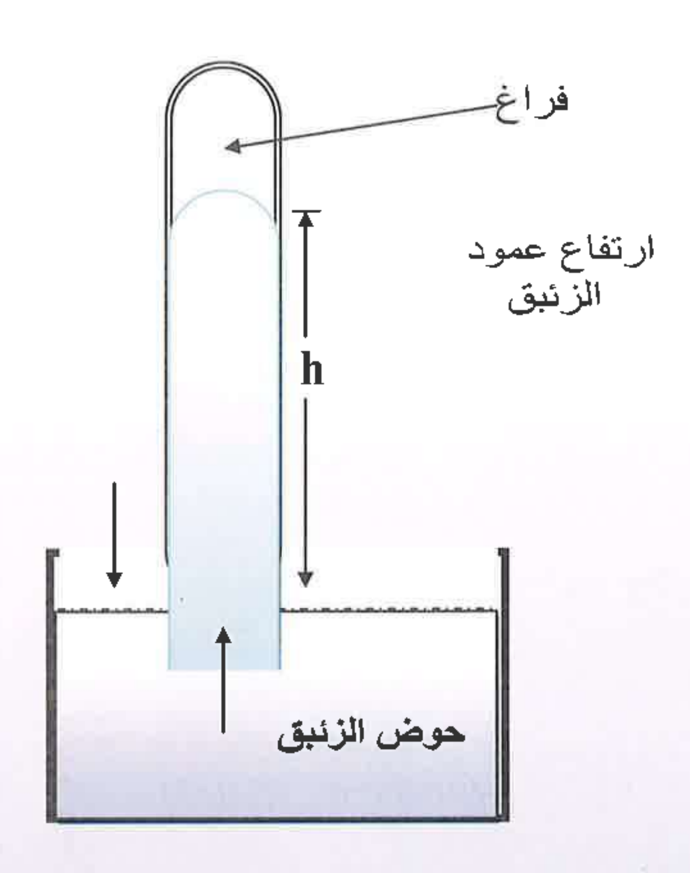
حيث تمثل f القوة المسلطة و m الكتلة و a التعجيل الأرضي وقدرة 9.8م ثا$^{-2}$

$$m = \frac{f}{a} = \frac{101375\ Kgm^{-1}S^{-1}}{9.8\ ms} = 10340Kgm^{-2}$$

$$= 1.034gcm^{-2}$$

يحتوي مقياس الضغط الجوي (البارومیتر) على أنبوبة زجاجية عمودية مغلقة من الأعلى ومفرغة من الهواء ومفتوحة من الأسفل ومغمورة بحوض من

السائل. يعمل الضغط الجوي على رفع مستوى السائل داخل الأنبوبة المفرغة ويستمر ارتفاع السائل حتى يتوازن وزن السائل في العمود مع الضغط الجوي. إذا كان السائل المستخدم هو الزئبق فإن السائل سيرتفع داخل الأنبوبة إلى 760سم وهذا الارتفاع يعود إلى الضغط الجوي القياسي عند مستوى سطح البحر. يوضح الشكل 1-4 مقياس الضغط الجوي (البارومتر).



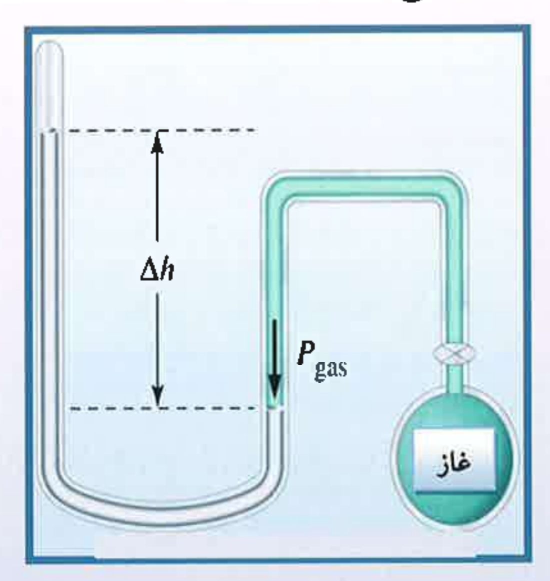
شكل 1-4 مقياس الضغط الجوي (البارومتر)

هناك نوع آخر من الأجهزة الخاصة بقياس الضغط وتتكون من أنبوبة زجاجية على شكل الحرف U وتسمى المانوميتر (Manometer)، ويستخدم

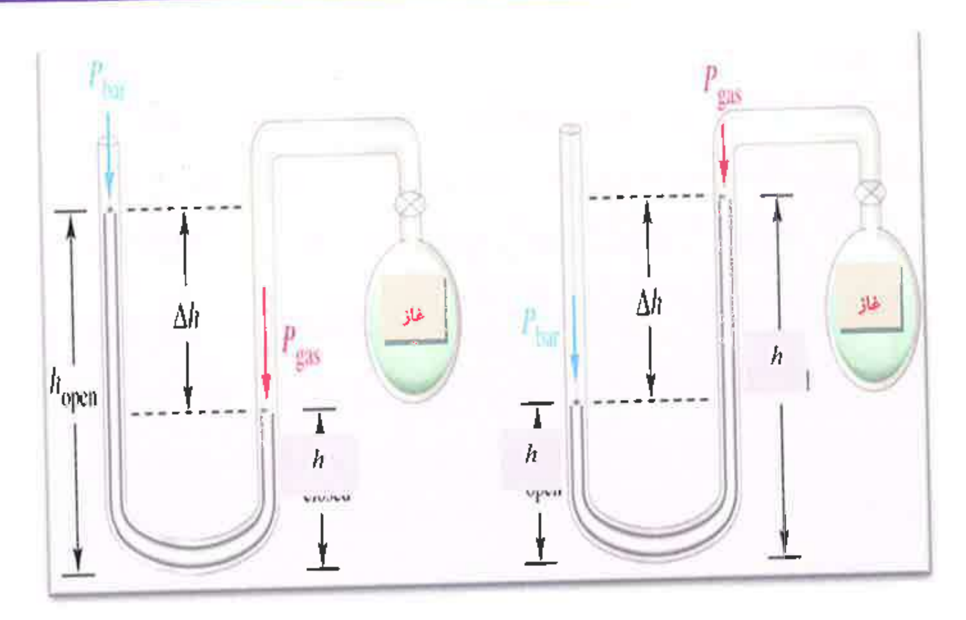
المانوميتر لقياس ضغط الغاز داخل أي محتوى مغلق.

هناك شكلان مختلفان للمانوميتر، كما هو موضح في الشكل 1- 5، حيث أن النوع الأول يكون مغلقا من الطرف الثاني للأنبوبة (لاحظ الشكل 1-5 أ) وبهذا يكون ضغط الغاز بالمحتوى المراد قياس ضغطه مساوياً إلى ρgh

حيث أن ρ تمثل كثافة سائل المانوميتر و g التعجيل الأرضي في حين أن h تمثل الفرق بين ارتفاع السائل في طرفي الأنبوبة. النوع الثاني يكون الطرف الثاني من الأنبوبة مفتوحاً وبذلك يكون ضغط الغاز في المحتوى مساوياً إلى ρgh مضافا إليه الضغط الجوي اذا كان الضغط في المحتوى الغازي أعلى من الضغط الجوي أو ρgh مطروحاً من الضغط الجوي اذا كان ضغط الغاز في المحتوى اقل من الضغط الجوي وكما موضح بالشكل (1-5 ب).



أ- مانوميتر مغلق النهاية



1- ضغط الغاز اقل من الضغط الجوي 2- ضغط الغاز أكبر من الضغط الجوي

ب- مانوميتر مفتوح النهاية

شكل 1-5 أنواع المانوميترات

الضغط الجوي الاعتيادي عند مستوى سطح البحر يساوي 1 جو ويساوي بالوحدات الاخرى كما يأتي:

$$
\begin{aligned}
1\ \text{atm} &= 760\ \text{mmHg} \\
&= 760\ \text{Torr} \\
&= 1.01325\ \text{bar} \\
&= 1013.25\ \text{mb} \\
&= 14.696\ \text{lb/in}^2 \\
&= 101.325\ \text{N/ m}^2 \\
&= 101.325\ \text{Pa} \\
&= 101.325\ \text{kpa}
\end{aligned}
$$

1-3 حجم الغاز: Gas Volume

يعرف حجم الغاز بأنه الفراغ الذي تتحرك فيه دقائق الغاز بحرية. إذا كان لدينا مزيج من الغازات (مثل الهواء الذي هو مزيج من عدة غازات) فإن الغازات المختلفة تحتل نفس الحجم في نفس الوقت طالما أن جميع هذه الغازات بإمكانها التحرك بحرية.

يمكن قياس حجم الغاز بوضعه فوق سحاحة معايرة تسمى سحاحة الغاز Gas burette.

إن الوحدة القياسية للحجم حسب نظام SI هو المتر المكعب (m^3) وفي تخصص الكيمياء يستخدم عادة اللتر (Litre) والمليليتر (ml) milliliter. إن وحدات السنتيمتر المكعب (cm^3) أو (cc) تستخدم كذلك وهي مقاربة إلى مليلتر واحد.

1-4 درجة الحرارة وكمية الحرارة Temperature and Heat

يجب أن نفرق بين درجة الحرارة وكمية الحرارة لأن الخلط بين المفهومين يؤدي إلى خطأ كبير يقع فيه الكثير من الطلبة.

درجة الحرارة تعني قياس معدل سرعة الجزيئات، وبمعنى آخر، عندما نقول أن درجة الحرارة تساوي 100 (بأي وحدة من الوحدات) يعني أن كل جزيئه بامكانها أن تتحرك بطريقة أسهل وكذلك أسرع من تلك التي تكون درجة حرارتها 50 (يجب أن نتذكر دائماً بأن حركة الجزيئات تتوقف تماما عند درجة الصفر المطلق، ولو أن الوصول إلى هذه الدرجة يعد مستحيلاً حتى الوقت الحاضر وسنأتي لشرح ذلك بالتفصيل في الفصول القادمة إن شاء الله).

اما كمية الحرارة (q) فإنها تعني انتقال الطاقة الناتج من الفرق بين درجات الحرارة (T).

هنالك نوعان من الحواجز عند فصل أي النظام عن نظام آخر، فإذا تم فصل نظامين بحاجز نفاذ للإشعاع الحراري Diathermic نلاحظ انتقال الحرارة من الجسم الحار إلى الجسم البارد في حين أن عزل نظامين عن بعضهما البعض بجدار غير نفاذ للإشعاع الحراري (أدياباتي) Adiabatic لا نرى أي انتقال للحرارة بين النظامين.

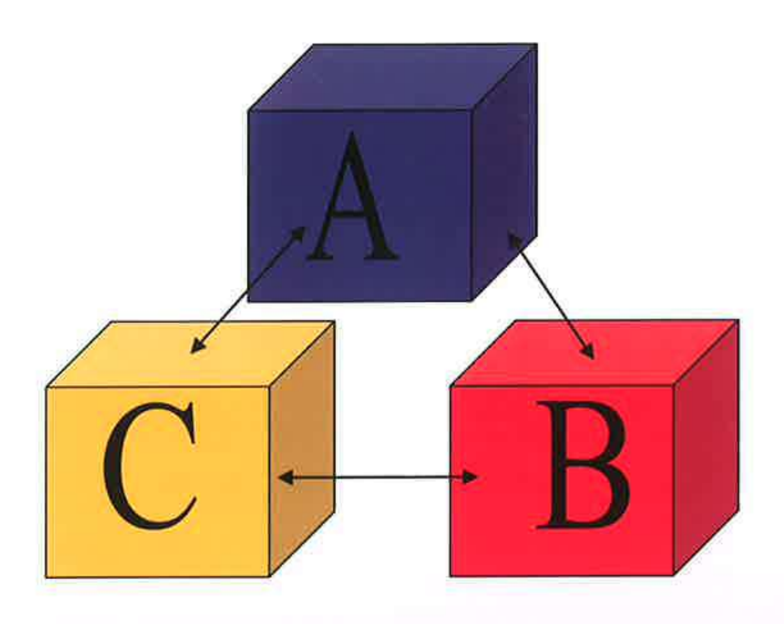
يعبر عن عدم انتقال الحرارة بين نظامين معزولين بجدار نفاذ للإشعاع الحراري بأنه اتزان حراري Thermal Equilibrium.

1-5 قانون الصفر للثرموديناميك: Zeroth Law of Thermodynamics

قانون الصفر للثرموديناميك كغيره من قوانين الثرموديناميك الاخرى يعتمد على الملاحظة. يعتمد هذا القانون على الملاحظتين الاتيتين:

نفرض أن لدينا النظام A وكان في حالة اتزان حراري مع النظام B (لاحظ الشكل 1-6) وإن النظام B في اتزان حراري مع النظام C فإن النظام A يكون في حالة اتزان حراري مع النظام C.

اذا كان لدينا نظامان متصلان مع بعضهما البعض ولمدة زمنية كافية بحيث لا تحصل اي تغيرات بينهما، فهذا يعني ان النظامين في حالة اتزان حراري Thermal Equilibrium.



شكل 1- 6 قانون الصفر للثرموديناميك

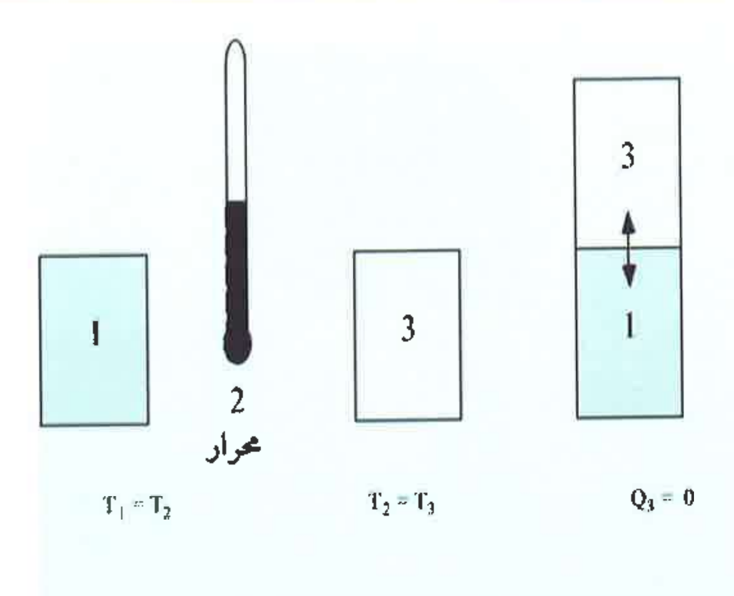
هنالك عدة صيغ لقانون الصفر للثرموديناميك، منها، الصيغة الاولى والتي تنص على:

(إذا كان النظام A في اتزان حراري مع B و B كان في اتزان حراري مع C فإن A وC في حالة اتزان حراري).

الصيغة الثانية تنص على:

(لكل نظام متزن خاصية تسمى درجة الحرارة، والأنظمة التي لها درجة حرارة متساوية تكون متزنة حراريا).

الشكل 1-7 يوضح هذه الصيغة.



شكل 1-7 شكل تخطيطي لقانون الصفر للثرموديناميك

الصيغة الثالثة تنص على:

(اذا كان هنالك نظامين في حالة اتزان حراري، فان درجتي حرارتيهما متساوية).

إن قانون الصفر للثرموديناميك يفسر عمل المحرار Thermometer وهو آلة قياس درجة الحرارة، لذا إذا افترضنا أن B هو عبارة عن أنبوبة شعرية زجاجية تحتوي على سائل مثل الزئبق أو الكحول وهذا السائل يتمدد عند ازدياد درجة الحرارة. عندما A تكون بتماس مع B فإن عمود السائل سيرتفع إلى حد معين استناداً إلى قانون الصفر للثرموديناميك، إذا كان السائل في B له الارتفاع نفسه عندما يوضع بتماس مع C يجب أن نستنتج بأننا سوف لن نحصل على أي تغير عندما نجعل A و B في تماس مباشر مع بعضهما البعض. أضف إلى

ذلك بأننا نستطيع قياس ارتفاع السائل في العمود الزجاجي لكي نعرف حرارة الأجسام A و C.

اذا اردنا معايرة المحرار نضعه أولاً في ماء مثلج ونؤشر مستوى ارتفاع السائل بالصفر (0) ثم نضعه في ماء يغلي عند ضغط 1 جو ونضع العلامة (100) في المكان الذي يصل إلية ارتفاع السائل في العمود ثم بعدها يتم تقسيم المسافة بين المستويين إلى (100) درجة. إن هذا يؤدي إلى المقياس السليليزي Celsius Scale وفي هذا النظام تعلم درجة الحرارة بالعلامة (θ) ويعبر عنها بالدرجة المئوية (C̊).

تقاس درجة الحرارة بنظام الثرموديناميك بالكلفن (Kelvin) ويسمى المقياس بمقياس الثرموديناميك لدرجة الحرارة Thermodynamic Temperature Scale إن العلاقة بين المقياس السليليزي ومقياس الثرموديناميك لدرجة الحرارة يتمثل بالعلاقة الآتية:

$$T/K = \theta/C^{\circ} + 273.15 \qquad 1-2$$

6-1 قوانين الغاز The Gas Laws

يمكن أن نعبر عن علاقة ضغط الغاز مع حجمه ودرجة حرارته لكمية معينة من الغاز بمعادلة الحالة ويعبر عنها بالعلاقة الآتية:

$$P = f(T, V, n) \qquad 1-3$$

حيث يمثل P ضغط الغاز وf تعبر عن الدالة و T درجة الحرارة الثرموديناميكيه للغاز وV حجم الغاز و n عدد مولات الغاز. سنجد من خلال دراستنا لقوانين الغاز المختلفة بأن العلاقة المذكورة بالمعادلة 1-3 هي

نتيجة لهذه القوانين كما سنجد بأنها المعادلة بالنسبة للغاز المثالي ستحول إلى العلاقة الآتية:

$$PV=nRT \qquad 1-4$$

1-6-1 قانون بويل Boyle's Law

اكتشف العالم الايرلندي روبرت بويل (1627-1691) وذلك سنة 1661م القانون الذي يحدد العلاقة بين حجم الغاز مع ضغطه والذي ينص على:

(يتناسب حجم كمية ثابتة من الغاز تناسباً عكسياً مع الضغط عند ثبوت درجة الحرارة).

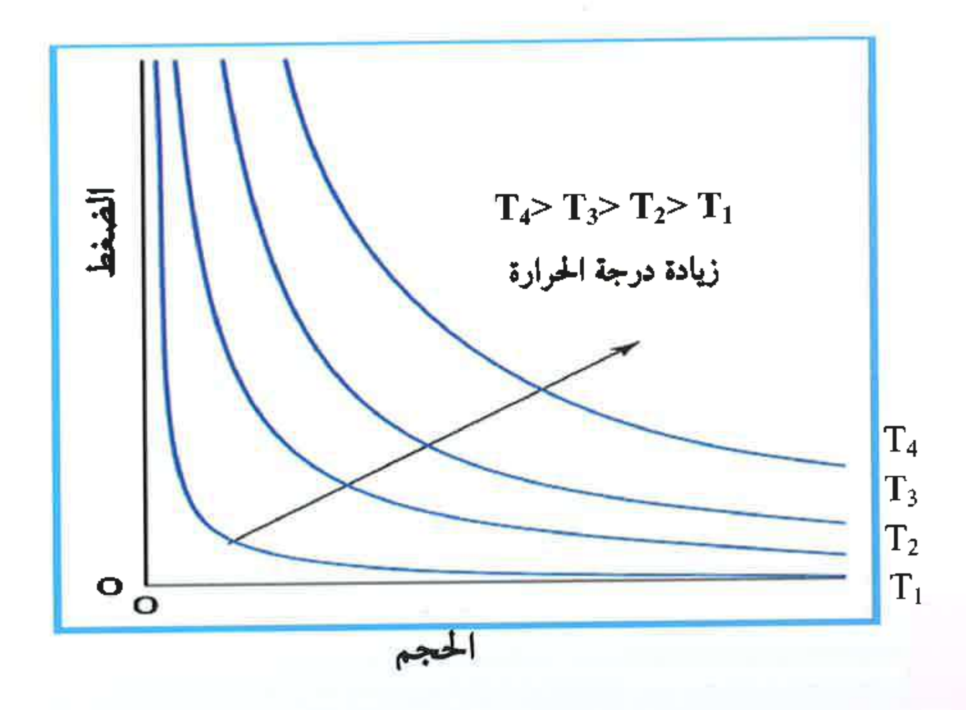
يمكن أن نعبر عن القانون بالتعبير الرياضي الآتي:

$$P\alpha \frac{1}{V} \qquad 1-5$$

$$PV = \text{كمية ثابتة} \qquad 1-6$$

حيث يمثل P ضغط كتلة معينة من الغاز و V حجم الكتلة نفسها بثبوت درجة الحرارة.

يمثل الشكل1-8 العلاقة بين ضغط وحجم كتلة معينة من الغاز عند ثبوت درجة الحرارة وفي درجات حرارية مختلفة. نلاحظ من الرسم العلاقة العكسية ما بين حجم وضغط الغاز عند ثبوت درجة الحرارة ونلاحظ تغير موقع المنحني عند تغير درجة الحرارة. كل منحني من المنحنيات الاربعة يسمى تماثلا حراريا Isotherm.



شكل 1- 8 العلاقة بين ضغط وحجم كتلة معينة من الغاز بثبوت درجة الحرارة وعند درجات حرارية مختلفة

في المعادلة1-6 نرى أن حاصل ضرب PV يساوي كمية ثابتة لذا يمكن أن نكتب المعادلة على الشكل الآتي:

$$P_1V_1 = P_2V_2 \qquad 1-7$$

حيث أن P_1 هو ضغط كمية محدده من الغاز حجمها V_1 و P_2 ضغط نفس الكمية عندما يكون حجمها V_2.

لقد أوضحت التجارب التي أجريت على قانون بويل بأن هذا القانون يمكن أن يطبق على الغازات الحقيقية عند الضغوط الواطئة فقط، لذا يعد

قانون بويل مثـالاً لقـانون يطبـق بحـالات محـددة أو هـو احـد القـوانين المحـددة Limiting Laws.

إن سبب خضوع جميع الغازات الحقيقية لقانون بويل بغض النظر عن تأثير طبيعتها الكيميائية (بشرط أن يكون الضغط واطئاً) يمكن تفسيره بأن معدل فصل دقائق الغاز عن بعضها البعض عند الضغوط الواطئة كبير جـداً لـذا يقـل تـأثير بعضها على البعض الآخر مما يجعلها بشكل انفرادي.

1-6-2 قانون شارل أو قانون غايلوساك:

Charles's Law or Gay-Lussac's Law

يسمى القانون الذي يحدد العلاقة بين تغير حجم الغاز ودرجة حرارته عند ثبوت الضغط بقانون شارل (العـالم جـاكيوس شـارل 1746 -1823) أو قـانون غايلوســاك (العــالم جوزيــف لــويس غايلوســاك 1778 -1850)، حيــث حصل الأول على نتائج غايلوساك نفسها عام 1787م ولكنـه لم يقـم بنشـرها في حينها إلى أن توصل غايلوساك للنتائج نفسـها عـام 1802م وقـام بنشـرها يـنص القانون على الآتي:

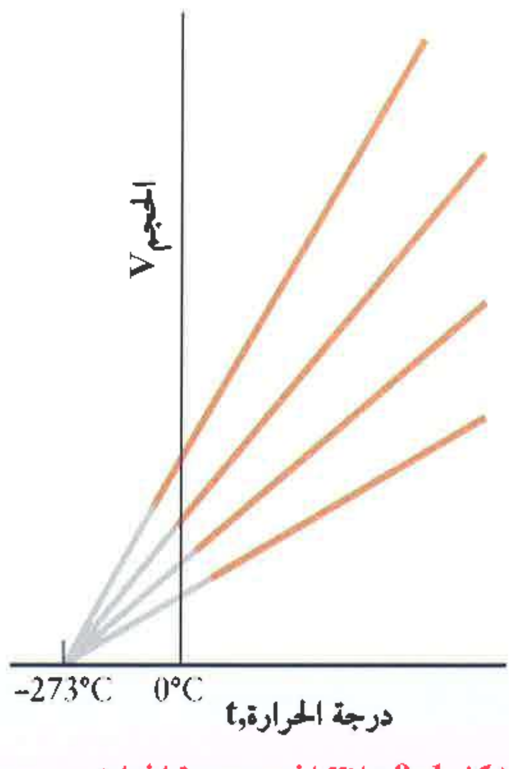
(يتناسب تغير حجم كتلة معينة من الغاز طردياً مع درجة حرارتـه عنـد ثبوت الضغط).

يمكن أن يعبر عن القانون بالعلاقة الآتية:

$$V = \text{constant}\,(t + 273.15C°) \qquad 1-8$$

إن العلاقة الخطية ما بين حجـم كتلـة معينـة مـن الغـاز ودرجـة حرارتـه عند ثبوت الضغط موضحة بالشكل 1-8، حيث يلاحـظ بأنـه عنـد مـد الخطـوط

إلى الجسم صفر فإن نقطة التقاطع مع المحور السيني عند الدرجة 273.15 درجة مئوية.



شكل 1-9 علاقة الحجم بدرجة الحرارة

إن الدرجة الحرارية -273.15م تمثل درجة الصفر بالكلفن وتسمى درجة حرارة الثرموديناميكية (Thermodynamic Temperature) وتقاس بالكلفن. إن المعادلة 1-8 يتم تحويرها إلى الآتي:

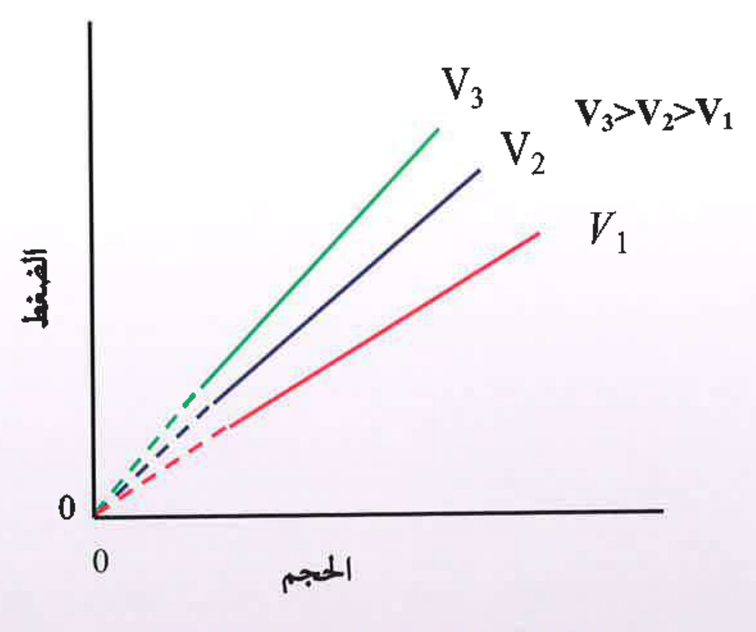
$$V = (\text{constant}) \times T \quad \text{(ثبوت الضغط)} \qquad 1-9$$

إن الخطوط المستقيمة الموضحة بالشكل 1-7 تسمى بالخطوط المتكاتلة (خطوط تساوي الضغط الجوي) Isobars. إن الصيغة البديلة لقانون شارل هي

علاقة ضغط الغاز بدرجة حرارته عند ثبوت الحجم ويمكن أن تمثل بالعلاقة الرياضية الآتية:

$$P = (\text{constant}) \times T \quad \text{(ثبوت الحجم)} \qquad 1-10$$

يوضح الشكل 1-10 هذه العلاقة ونلاحظ أن مد خطوط الضغط إلى نقطة الأصل يقطع خط درجة الحرارة عند صفر كلفن.



الشكل 1-10 علاقة الضغط بدرجة الحرارة

إن التفسير المنطقي لزيادة الضغط بازدياد درجة الحرارة عند ثبوت الحجم يمكن أن يكون على أساس أن الزيادة في درجة الحرارة سيؤدي إلى زيادة معدل سرعة دقائق الغاز وإن هذه الدقائق ستصطدم بالجدار وإن زيادة معدل الاصطدام بالجدار ستؤدي حتماً إلى زيادة ضغط الغاز على جدار الوعاء الذي يحتويه.

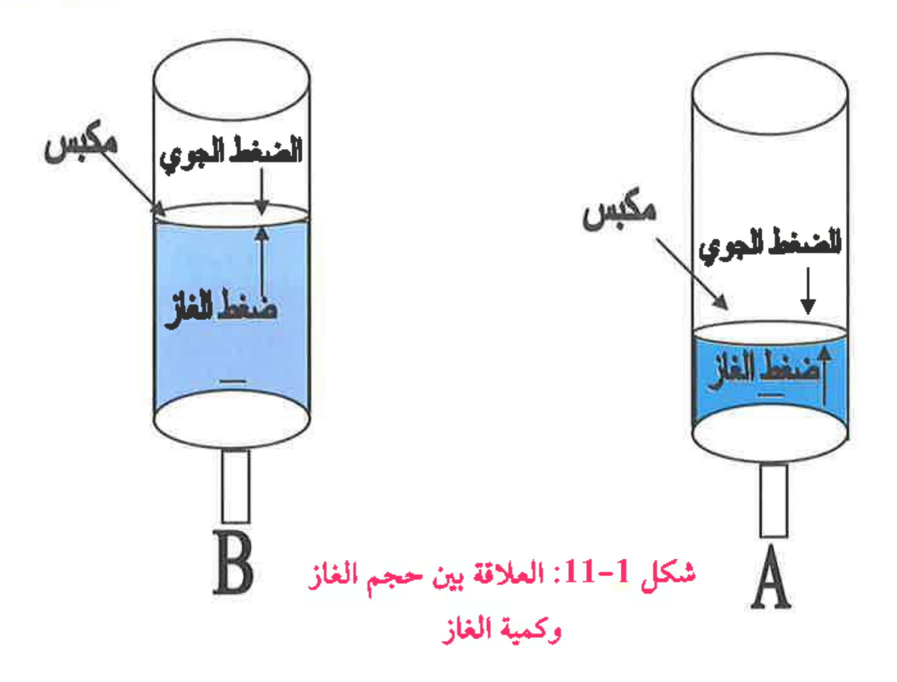
3-6-1 قانون افوكادرو(*): Avogadro's Law

من خلال دراستنا لقانون بويل وقانون شارل وغايلوساك 1-6-1 و 1-6-2 نلاحظ بأننا ركزنا عند ذكر العلاقة ما بين ضغط الغاز وحجمه عند ثبوت درجة الحرارة وبين حجم الغاز ودرجة حرارته عند ثبوت الضغط ذكرنا عبارة (كمية محددة من الغاز). دعنا في هذه الآونة ندرس تأثير كمية الغاز بإجراء التجربة البسيطة الآتية:

إذا أخذنا أنبوبتي اختبار صغيرتين وتم تثبيت كل أنبوبة في اسطوانة ذات مكبس ملاصق لجدار الاسطوانة تماماً وحر الحركة (يمكننا أن نفترض بأنه لا يوجد أي احتكاك ما بين المكبس والاسطوانة) وكما موضح بالشكل 1-11.

---

* في بعض المصادر يشار لها باسم قاعدة افوكادرو Avogadro's Principle وليس قانون افوكادرو لأن البعض يعتبرها بأنها عبارة عن خلاصة خبرة ويعتمد مدى تطبيقها على النموذج قيد الدراسة.



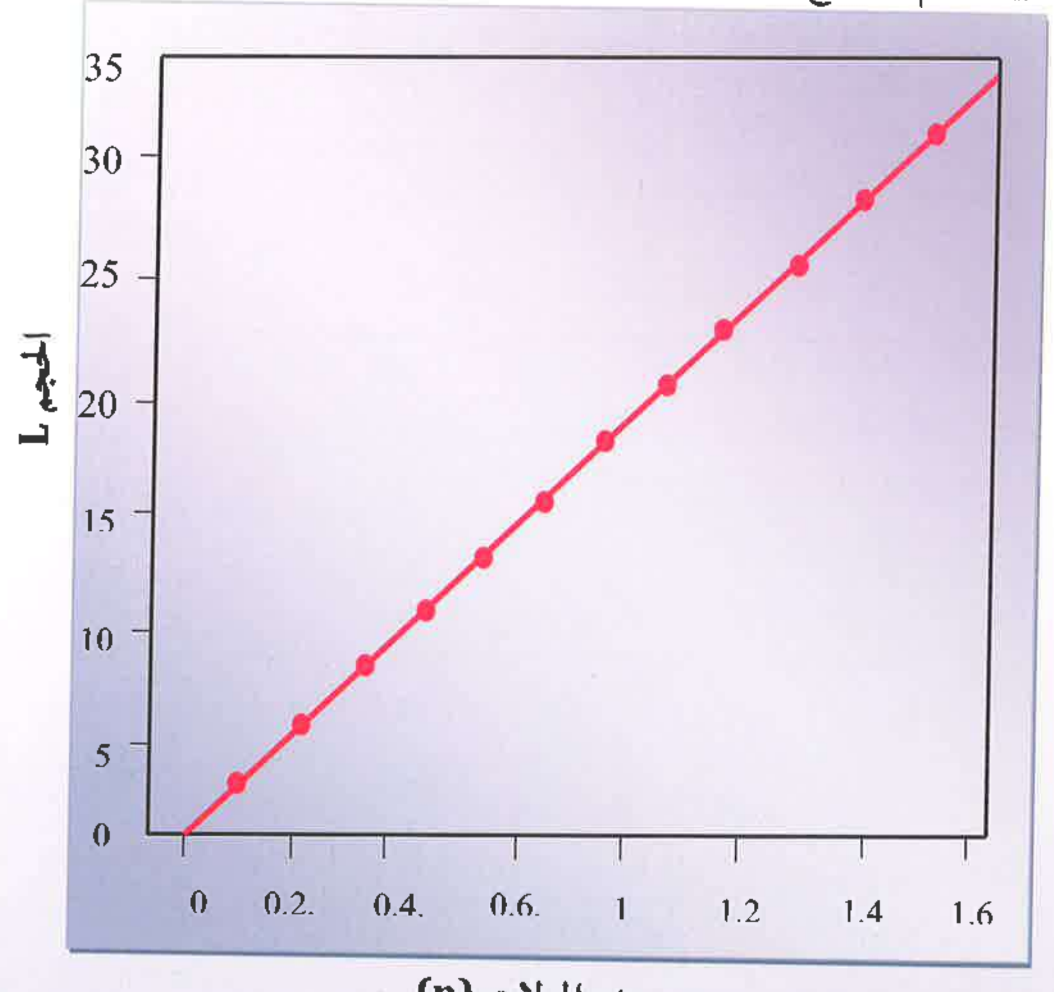
شكل 1-11: العلاقة بين حجم الغاز وكمية الغاز

إذا وضعنا 4.4غم من صلب ثاني أوكسيد الكاربون الجاف في الأنبوبة A و 8.8غم (ضعف الكمية) في الأنبوبة B، فإن صلب CO_2 يتحول مباشرة إلى الحالة الغازية ويتمدد داخل الأنبوبة ويدخل الأسطوانة رافعاً المكبس إلى الأعلى. عندما يتحول صلب CO_2 بالكامل إلى الحالة الغازية وعند ثبوت درجة الحرارة نرى بأن ارتفاع المكبس في الاسطوانة B ضعف ارتفاع المكبس في A، وبعبارة أخرى فإن الارتفاع تضاعف نتيجة لمضاعفة كمية الغاز.

إن هذه التجربة البسيطة تثبت أن مضاعفة عدد مولات الغاز (في الحالة الأولى كان عدد المولات 0.1 مول وفي الحالة الثانية كان عدد المولات 0.2 مول) يؤدي إلى مضاعفة حجم الغاز عند ثبوت درجة الحرارة والضغط وبهذا نستنتج أنه:

عند ثبوت درجة الحرارة والضغط يتناسب حجم الغاز طردياً مع عدد مولات الغاز.

هذه الصيغة هي احد صيغ قاعدة أفوكادرو والشكل 1- 12 يبين العلاقة مابين حجم الغاز مع عدد المولات عند ثبوت درجة الحرارة والضغط.



عدد المولات (n)

شكل 1-12 قاعدة أفوكادرو

يمكن أن نعبر رياضياً عن هذه العلاقة كما في المعادلة 1-11:

$$n \alpha V \qquad 1-11$$

أي أن:

$$\frac{V}{n} = \text{كمية ثابتة}$$

إن الكمية الثابتة هي نفسها لجميع الغازات عند درجة حرارة وضغط معينين.

إن العلاقة المذكورة أعلاه محددة ضمن قانون افوكادرو Avogadro's Law والذي ينص على:

(عند ثبوت درجة الحرارة والضغط فإن الحجوم المتساوية من الغازات تحتوي على نفس العدد من المولات).

هذه صيغة اخرى من صيغ قاعدة افكادرو.

إذا كان لدينا الغاز a وحجمه V_a وعدد مولاته n_a وغاز b حجمه V_b وعدد مولاته n_b وعند درجة حرارة ثابتة وضغط ثابت فإن العلاقة ما بين الغاز a و b تحدد بالمعادلة الآتية:

$$\frac{V_a}{n_a} = \frac{V_b}{n_b} \qquad 1-12$$

الجدول 1-2 يبين حجم مول واحد من الغازات المعروفة عند الظروف الاعتيادية (درجة حرارة 298.15 كلفن وضغط 1 جو). جدول

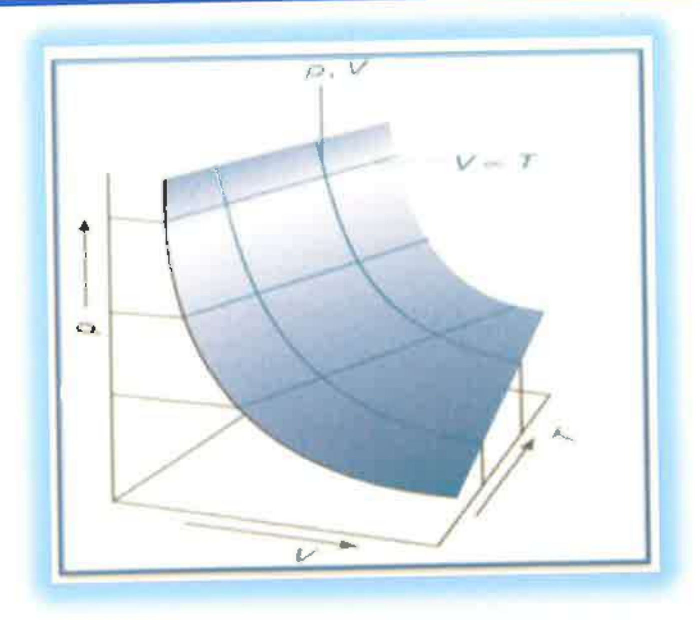
1-2 الحجم المولي لبعض
الغازات عند الظروف الاعتيادية

الغاز	الحجم $V_m/(dm^3\ mol^{-1})$
الغاز المثالي	24.7896[1]
الامونيا	24.8
الاركون	24.4
ثاني اوكسيد الكاربون	24.6
النيتروجين	24.8
الاوكسجين	24.8

7-1 قانون الغاز المثالي:
The perfect Gas Law or The Ideal Gas Law

الشكل 1-13 ثلاثي الإبعاد يبين العلاقة مابين ضغط الغاز وحجمه ودرجة الحرارة وهو دمج للمفاهيم التي تم ذكرها في قوانين بويل وشارل وغايلوساك.

1 الحجم عند الظروف القياسية (STP) يساوي 22 .414 dm3 mol -1



شكل 1- 13 العلاقة بين ضغط الغاز وحجمه ودرجة الحرارة

عندما نحاول إيجاد علاقة ما بين المتغيرات الموجودة في الشكل 1-13 وكذلك المعادلات الرياضية التي تم ذكرها عند التطرق إلى قانون بويل وقانون شارل وغايلوساك وقانون (قاعدة) افوكادرو نجد بأنه بإمكاننا الحصول على المعادلة الآتية:

$$PV \propto nT \qquad 1-13$$

إن ثابت التناسب الذي يمكن وضعه في المعادلة 1-14تم إيجاده تجريبياً ووجد بأنه ثابت لكل الغازات لذا فقد سمي بثابت الغاز Gas constant ويرمز له بالحرف (R) لذا فإن المعادلة 1-13 يمكن كتابتها على الشكل الآتي:

$$PV = nRT \qquad 1-14$$

تسمى المعادلة 1-14 بمعادلة الغاز المثالي Perfect gas equation، او Ideal gas.

إن معادلة الغاز المثالي تعد من المعادلات المهمة جداً في الكيمياء الفيزيائية وتستخدم في اشتقاق الكثير من المعادلات الثرموديناميكية للغازات، كما أنها تستخدم لتحديد خواص الغازات عند ظروف محددة على سبيل المثال فإن الحجم المولاري للغاز المثالي عند ظروف المحيط القياسية (الظروف الاعتيادية) من درجة حرارة وضغط Standard Ambiant Temperature and Pressure ويرمز لها اختصاراً (SATP) والتي تعني أن درجة الحرارة تساوي 298.15 كلفن وضغط واحد بار (10^5باسكال) يمكن حسابها بسهولة من المعادلة أعلاه لنجد بأنها تساوي $24.791\ L\ mol^{-1}$ وحسب المعادلة الآتية:

$$V_m = \frac{RT}{P} = \frac{8.314 \times 10^{-2} \times 298.15}{1}$$

$$= 24.791\ L\ mol^{-1}$$

كما يمكننا أن نجد قيمة الحجم المولاري عند الظروف القياسية من حرارة وضغط Standard Temperature and Pressure ويرمز لها اختصاراً (STP) وعندها تكون درجة الحرارة مساوية الى الصفر المئوي وضغط واحد جو حيث أنه يساوي $22.414 Lmol^{-1}$ وكما في المعادلة الآتية:

$$V_m = \frac{8.206 \times 10^{-2} \times 273.15}{1}$$

$$= 22.414\ L\ mol^{-1}$$

يمكن أن يتم تحوير معادلة الغاز المثالي لغرض تطبيقها في حساب التغير في الظروف عندما تتغير درجة حرارة وضغط كتلة معينة من غاز مثالي لكي يشغل

حجماً يختلف عن حجمه الأول فإذا افترضنا أن حجم الغاز في البداية يساوي V_1 عند درجة حرارة مقدارها T_1 وتحت ضغط P_1 وعند تغير الظروف سيصبح حجمه V_2 عند درجة حرارة T_2 وضغط P_2 وكما يأتي:

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = nR \quad \text{و} \quad \frac{P_2V_2}{T_2} = nR \qquad 1-15$$

وبما أن n و R ثابتين في كلتا الحالتين، فيمكن استنتاج المعادلة الآتية:

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} \qquad 1-16$$

1-8 الغاز المثالي وثابت الغاز: Ideal Gas and Gas Constant

يعد الغاز مثالياً أو تاماً (Ideal or Perfect gas) إذا وافق الشروط الآتية:

أ- تخضع العلاقة بين ضغطه وحجمه ودرجة حرارته إلى معادلة الحالة:

$$PV = nRT \qquad 1-17$$

ب- تعتمد طاقة الغاز على درجة حرارته فقط ولا تعتمد على ضغطه أو حجمه.

ج- السعة الحرارية (Heat Capacity) للغاز المثالي يجب أن تكون ثابتة (يطبق هذا الشرط في بعض الاحيان).

توجد حالة الغاز المثالي عندما تسلك الجزيئات سلوكا أشبه بنقاط كتلة لا تتداخل فيما بينها أي انها لا تتنافر ولا تتجاذب مع بعضها البعض وأن الطاقة الكلية لهذا الغاز تتمثل بالطاقة الحركية وتتناسب مباشرة مع درجة الحرارة المطلقة وبسبب عدم وجود طاقة كامنة، والتي تنشأ من القوى الداخلية بين جزيئات الغاز المثالي، فإن طاقة الغاز لا تتغير عند تغير حجمه أو تغير المسافة

بين جزيئاته.

يمكن حساب ثابت الغاز المثالي (R) بوحدات فيزياوية مختلفة لاسيما أنه يمثل حاصل ضرب وحدات الضغط والحجم مقسوما على حاصل ضرب وحدات عدد المولات ودرجة الحرارة المطلقة المعادلة 1-18.

$$R=\frac{PV}{nT} \qquad 1-18$$

وبما أن حاصل ضرب وحدة الضغط والحجم تكافيء وحدة الطاقة كما هو مبين أدناه:

الضغط = وحدة القوة × (وحدة المساحة)$^{-1}$

وحدة المساحة = (وحدة الطول)^{2}

وحدة الحجم = (وحدة الطول)^{3}

R = وحدة القوة × (وحدة الطول)$^{-2}$ × (وحدة الطول)^{3} / وحدة عدد المولات × وحدة درجة الحرارة المطلقة

= وحدة القوة × وحدة الطول / وحدة عدد المولات × وحدة درجة الحرارة المطلقة

وبما أن:

وحدة الطاقة = وحدة القوة × وحدة الطول

لذلك فإن:

$$R = \frac{\text{وحدة الطاقة}}{\text{وحدة عدد المولات} \times \text{وحدة درجة الحرارة المطلقة}}$$

أي ان وحدات R تكون:

R = وحدة الطاقة كلفن$^{-1}$ مول$^{-1}$

يمكن ان نعبر عن وحدات الطاقة بطرق مختلفة مثل لتر- ضغط- جو- وارك- وسعره حرارية وجول وبذلك يمكن الحصول على قيم عددية مختلفة لثابت الغاز R وحسب وحدات الطاقة المستخدمة.

أ- لتر- ضغط جو: إذا شغل مول واحد من الغاز المثالي حجماً مقداره 22.414 لتر بضغط جو واحد ودرجة حرارة 273.15 كلفن تكون قيمة R بموجب المعادلة 2-16 كما يأتي:

لتر- ضغط جو كلفن$^{-1}$ مول$^{-1}$

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1 \times 22.414}{1 \times 273.15} = 0.082054$$

ب- أرك- يجب أن يعبر هنا عن وحدة الضغط بالسنتمتر- غرام- ثانية وحدة (Cgs) أي داين سم$^{-2}$ وعن وحدة الحجم سم^3 وبما أن ضغط جو واحد = 76.0 سم زئبق وكثافة الزئبق = 13.595 غم سم$^{-3}$ بدرجة الصفر المئوي:

لذا فإن:

ضغط جو = $76 \times 13.595 \times 980.66$ داين سم$^{-2}$

يمثل 980.66 سم ثانية-1 التعجيل الأرضي، وبما أن:

1 ضغط جو = 1.0132×10^{6} داين سم$^{-2}$

حجم مول واحد من الغاز المثالي يساوي 22414 مللتر بالظروف القياسية وإن (1.0) مللتر يساوي بالحقيقة 1.00027 سم^{3} أي الحجم = 22414.6 سم^{3} عندئذ تصبح قيمة (R) بوحدة ارك كلفن$^{-1}$ مول$^{-1}$ كما يأتي:

$$R=\frac{PV}{nT}=\frac{1.0132\times10^{6}\times22414.6}{1\times273.15}$$

$R = 8.314\times 10^{7}$ أرك كلفن$^{-1}$ مول$^{-1}$

ج- سعرة حرارية: يمكن استخراج قيمة (R) بوحدة سعره حرارية درجة$^{-1}$ مول$^{-1}$ بصورة مباشرة وذلك باستخدام عامل التحويل الآتي:

1 سعره حرارية = 4.148×10^{7} أرك

$$R=\frac{8.314\times10^{7}}{4.184\times10^{7}}=1.987$$ سعرة حرارية كلفن$^{-1}$ مول$^{-1}$

د- جول وكيلوجول: لقد استخدم نظام جديد في التعبير عن الوحدات الفيزياوية بعد عام 1910م وسمي هذا النظام بالنظام العالمي (International system SI) واعتمد هذا النظام باستخدام وحدة الجول ومضاعفتها للتعبير عن وحدة الطاقة بدلا من الوحدات القديمة التي ذكرت توا. ويمكن استخراج قيمة (R) بوحدة الجول كلفن$^{-1}$ مول$^{-1}$ بصورة مباشرة وذلك باستخدام عامل التحويل الآتي:

1 سعرة حرارية = 4.184 جول

$R = 4.184 \times 1.987 = 8.314$ جول كلفن$^{-1}$ مول$^{-1}$

علماً بأن 1 جول= 10^{-3} كيلو جول إذ تصبح وحدة (R) بالكيلو جول كلفن$^{-1}$ مول$^{-1}$ مساوية إلى (0.008314).

جدول 1-3 قيم ثابت الغاز بالوحدات المختلفة

قيمة R	الوحدات
8.314	$J\ K^{-1}\ mol^{-1}$
8.205×10^{-2}	$L\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1}$
8.314×10^{-2}	$L\ bar\ K^{-1}\ mol^{-1}$
8.314	$m^3\ Pa\ K^{-1}\ mol^{-1}$
62.364	$L\ torr\ K^{-1}\ mol^{-1}$
1.9871	$Cal\ K^{-1}\ mol^{-1}$

1-9 قانون دالتون للضغوط الجزئية:

Dalton's Law of Partial Pressures

إن العلاقة ما بين الضغط الكلي لخليط الغازات والضغط المنفرد المسلط من الغاز الواحد الموجود بخليط من الغازات عبر عنه بواسطة دالتون في سنة 1801م وسمي بقانون دالتون للضغوط الجزئية Dalton's Law of Partial Pressures. يعرف الضغط الجزئي لكل غاز في الخليط بأنه الضغط المسلط من قبل الغاز فيما لو كان وحده يشغل كل حجم الخليط عند درجة الحرارة نفسها. أما الضغط الكلي لخليط الغازات فيكون مساوياً إلى مجموع الضغوط الجزئية لمكونات الغازات.

عند خلط غازات مثالية مع بعضها البعض في أناء واحد فإن كل غاز يسلك سلوكاً منفردا أو كأنه موجود في الإناء لوحدة بذالك يكون الضغط

الكلي عبارة عن مجموع الضغوط المنفردة لكل غاز يسلطه ذلك الغاز فيما لو كان يشغل لوحدة ذلك الحجم. تدعى هذه الضغوط بالضغوط الجزئية للغازات (Partial Pressures) فعند خلط غازين مثاليين (A) و (B) في أناء واحد ويمثل كل من (n_A) و (n_B) عدد جزيئات الغاز الأول والثاني على التوالي و(P) الضغط الكلي المساوي $P_A + P_B$، فإن الضغط الجزئي لكل غاز أي (P_A) و(P_B) يكون مساوياً إلى ما يأتي:

$$P_A = \left(\frac{n_A}{n_A + n_B}\right)_P \qquad 1-19$$

$$P_B = \left(\frac{n_B}{n_B + n_A}\right)_P \qquad 1-20$$

يدعى الكسر $\left(\frac{n_A}{n_A + n_B}\right)$ بالكسر المولي للغاز (Mole Fraction) (A)

ويرمز له عادة بالرمز (x_A) لذلك فإن:

$$P_A = \chi_A P$$
$$P_B = \chi_B P \qquad 1-21$$

مجموع الكسور المولية مهما كان عددها يساوي واحد، حيث يمكننا ان نحصل من المعادلة1-22:

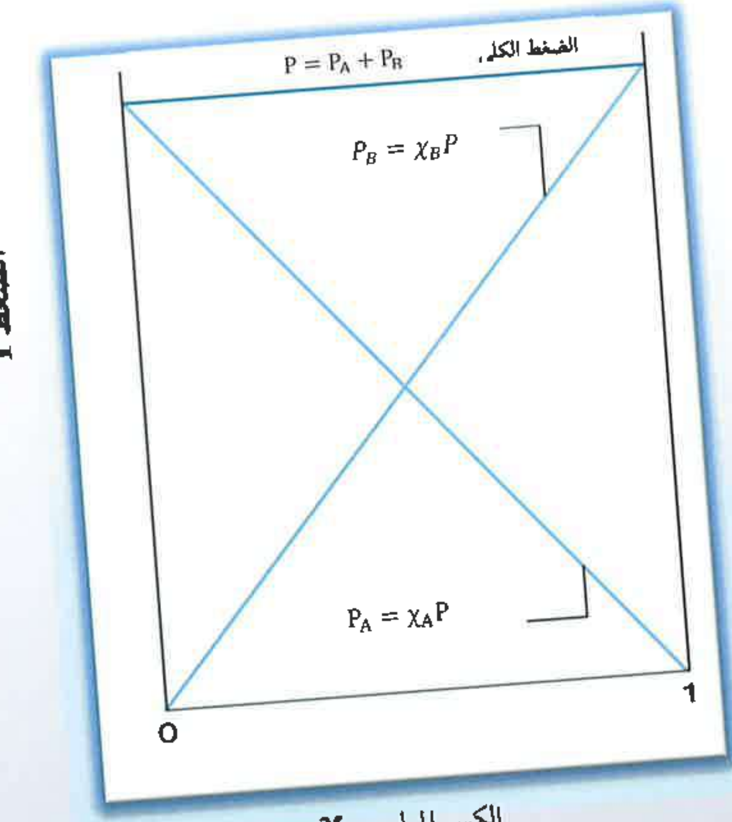
$$\chi_a = \frac{P_a}{P_T}$$
$$\chi_b = \frac{P_b}{P_T} \qquad 1-22$$

$$\chi_a + \chi_b = \frac{P_a}{P_T} + \frac{P_b}{P_T} = \frac{P_a + P_b}{P_T} = \frac{P_T}{P_T} = 1 \qquad 1-23$$

حيث ان P_T يمثل الضغط الكلي.

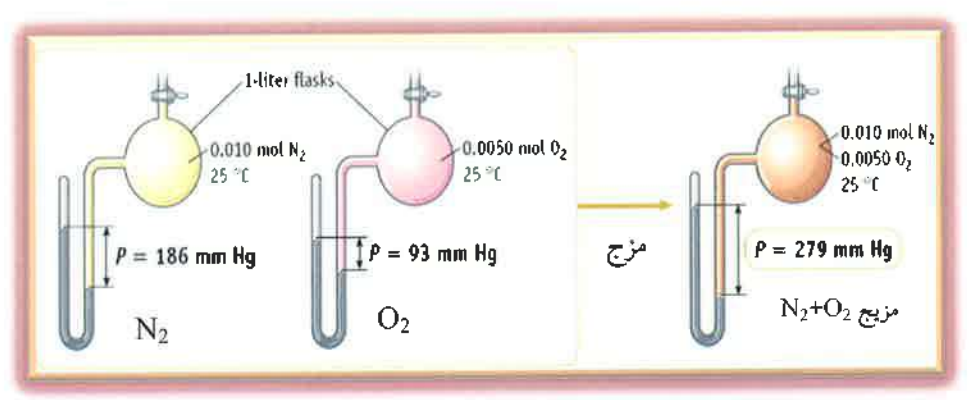
الشكل 1−14 يبين علاقة الضغوط الجزئية بالضغط الكلي حسب قانون دالتون للضغوط الجزئية

الضغط الكلي = ض1 +ض2



الشكل 1−14 يمثل شكلا تخطيطيا لمزج غازي الأوكسجين والنتروجين

حيث نلاحظ إن الضغط الكلي يساوي مجموع الضغطين الجزئيين للغازين عند ثبوت الحجم ودرجة الحرارة.



شكل1-15 مزج غازي النتروجين والأوكسجين

إذا كانت هناك ثلاثة غازات بكميات مولية مساوية إلى (n_1) و (n_2) و(n_3) في وعاء حجمه (V) فإن الضغط المسلط من قبل الغاز (n_1) فيما كان لوحده في الوعاء يساوي (P_1) وللغاز الثاني (P_2) وللغاز الثالث (P_3) بدرجة حرارة معرفة. ويكون الضغط الكلي لخليط الغازات (P) مساوياً إلى:

$$P = P_1 + P_2 + P_3 \qquad 1-24$$

تطبق المعادلة 1-23 على خليط الغازات المثالية وتنحرف الغازات الحقيقية عن المعادلة 1-23 انحرافاً ليس كبيرا ما لم تقترب الشروط إلى تلك التي فيها بين مول الغاز الى سائل (تسيل الغاز). إذا سلك كل غاز في الخليط سلوكاً مثالياً فمن الممكن كتابة الحالة لكل غاز كالآتي: $P_1 V = n_1 RT$

$$P_2 V = n_2 RT \qquad 1-25$$
$$P_3 V = n_3 RT$$

$$(P_1 + P_2 + P_3 + \cdots\cdots\cdots)V(n_1 + n_2 + n_3 + \cdots\cdots\cdots)RT \qquad 1-26$$

وبإدخال المعادلة 1-25 بالمعادلة 1- 26 ينتج ما يأتي:

$$PV = (n_1 + n_2 + n_3 + \cdots\cdots\cdots)RT = nRT \qquad 1-27$$

عندما تكون قيمة عدد المولات كما ياتي

$$n_1 + n_2 + n_3 + \cdots\cdots\cdots = n$$

وتمثل n عدد المولات الكلية في خليط الغازات.

أمثلة الفصل الأول

مثال 1-1: 750 مل من غاز النتروجين عند درجة حرارة 75°م وتحت ضغط 810 تور. احسب حجم الغاز عند الظروف القياسية (STP).

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$V_2 = \frac{P_1 V_1 T_2}{P_2 T_1}$$

$$= \frac{810 \times 750 \times 273.15}{760 \times 348.15}$$

$$= 627 \text{ ml}$$

مثال 1-2: كمية من غاز الميثان تشغل حجما قدره 260 مل، عند 305 كلفن تحت ضغط 0.5 جو. احسب درجة الحرارة التي يكون عندها الغاز عندما يكون حجمه 500 مل وتحت ضغط 1200 تور.

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$T_2 = \frac{T_1 P_2 V_2}{P_1 V_1} = \frac{305 \times 1200 \times 500}{380 \times 260}$$

$$= 1852 \text{ K} \approx 1580 \text{ °C}$$

مثال 1-3: احسب الضغط الذي يسلطه 1.67 مول من 5 لتر من غاز الايثان عند 25°م.

$$P = \frac{n R T}{V}$$

$$P = \frac{1.67 \times 0.0821 \times 298.15}{25.0}$$

$$P = 1.63 \text{ atm}$$

مثال 1-4: منطاد يحتوي على $1.2x10^7$ لتر من الهيليوم عند ضغط 737 ملم زئبق عند 25م°. احسب كتلة الغاز.

$$737 \times \frac{1}{760} = 0.970 \text{ atm}$$

$$PV = nRT$$

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

$$m = \frac{PVM}{RT} = \frac{0.970 \times 1.2 \times 4}{0.0821 \times 298.15}$$

$$m = 1.9 \times 10^6 \text{ gm}$$

مثال 1-5: كتلة معينة من غاز تشغل حجما قدره 180 مل عند ضغط 0.8 جو. احسب الحجم عندما يتغير الضغط الى 0.6 جو بثبوت درجة الحرارة. كم يصبح حجم ضعف الكتلة عند ضغط 0.6 جو عند الدرجة الحرارية نفسها؟

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

$$0.8 \times 180 = 0.6 \times V_2$$

$$V_2 = 240 \text{ ml}$$

حجم الغاز يتناسب طرديا مع كمية الغاز عند ثبوت درجة الحرارة والضغط، وعليه فان حجم ضعف الكمية من الغاز ستساوي:

$$240 \times 2 = 480 \text{ ml}$$

مثال 1-6: حجم غاز عند درجة حرارة 15م° وضغط 1 جو يساوي 2 مل. ما هو الحجم الذي يحتله هذا الغاز عند درجة حرارة 38م وتحت ضغط 1 جو.

$$\frac{P_1V_1}{T_1}=\frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$V_2=\frac{P_1V_1T_2}{T_1P_2}=\frac{2\times2\times311}{288\times1}=4.32\,ml$$

مثال 1-7: اذا علمت ان كثافة غاز معين عند درجة حرارة 22.3م وتحت ضغط 70.5 تور تساوي 0.391 غم لتر$^{-1}$. احسب الوزن الجزيئي للغاز.

$$T=22.3+273.15=295.4\,K$$

$$P=70.5\times\frac{1}{760}=0.0928\,atm$$

$$d=\frac{PM}{RT}\qquad,\qquad M=\frac{dRT}{P}$$

$$M=\frac{0.391\times0.0821\times395.4}{0.0928}=102\,gmol^{-1}$$

مثال 1-8: يتفاعل الحديد مع حامض الهيدروكلوريك وفق المعادلة الاتية:

$$Fe(s)+\ 2\,HCl(aq)\ \rightarrow\ FeCl_2(aq)\ +H_2(g)$$

اذا تفاعل 2.2 غم من الحديد مع زيادة من حامض الهيدروكلوريك لينتج غاز الهيدروجين حيث تم جمعه في وعاء حجمه 10 لتر عند 298 كلفن. احسب ضغط الغاز المتحرر.

$$n_{Fe}=\frac{m}{M}=\frac{2.2}{55.85}=0.039mol$$

$$n_{Fe}=n_{H2}=0.039mol$$

$$PV\,nRT\qquad\qquad P=\frac{nRT}{V}$$

$$P=\frac{0.039\times0.0821\times298.15}{10.0}=0.095\,atm$$

مثال 1-9: تم جمع 5.25 لتر من الاركون فوق الماء عند 30م وتحت ضغط 830 تور. احسب الكسر المولي لغاز الاركون وللماء اذا علمت ان الضغط البخاري للماء عند 30 م° يساوي 31.8 تور.

$$P_T = P_{Ar} + P_W \quad \therefore P_{Ar} = P_T - P_W$$

$$P_{Ar} = (380.0 - 31.8) = 798.2 \text{ toor}$$

$$\chi_{Ar} = \frac{P_{Ar}}{P_T} = \frac{798.2}{380.0} = 0.9617$$

$$\chi_{Ar} + \chi_W = 1$$

$$\therefore \chi_W = 1 - \chi_{Ar} = 1 - 0.9617 = 0.0383$$

مثال 1-10: 10.73 غم من PCl_5 وضعت بدورق حجمه 4 لتر عند درجة حرارة قدرها 200م°.

احسب الضغط الابتدائي في الدورق قبل حصول التفاعل.

يتفكك PCl_5 وفق المعادلة الاتية:

$$PCl_5(g) \rightarrow PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

فإذا تفككت نصف كمية PCl_5 عند ضغط 1.25 جو، احسب الضغط الجزئي لغاز الكلور.

a)

$$n_{Fe} = \frac{m}{M} = \frac{10.73}{208.5} = 0.05146 mol$$

$$PV = n\ RT$$

$$T = 200 + 273.15 = 437.15 K$$

$$P \times 4 = 0.05146 \times 0.0821 \times 437.15$$

$$= 0.4996\ atm$$

عدد المولات	$PCl_5 \rightarrow$	PCl_3 +	Cl_2
بدء التفاعل	0.05146	0	0
التغير	-0.02573	+0.02573	+0.02573
نهاية التفاعل	0.02573	0.02573	0.02573

$$\chi_{Cl_2} = \frac{n_{Cl_2}}{n_{Total}} = \frac{P_{Cl_2}}{P_{Total}}$$

$$\frac{P_{Cl_2}}{1.25} = \frac{0.02573}{0.07719}$$

$$P_{Cl_2} = 0.4167\ atm$$

الفصل الثاني

CHAPTER TWO

الغازات المثالية والغازات الحقيقية

Ideal and Real Gases

الفصل الثاني

الغازات المثالية والغازات الحقيقية

Ideal and Real Gases

2-1 مقدمة	Introduction
2-2 النظرية الحركية للغازات	Kinetic Theory of Gases
2-3 تفسير خواص وقوانين الغازات حسب النظرية الحركية للغازات	Kinetic theory interpretation of properties and laws of gases
2-4 الضغط	Pressure
2-5 درجة الحرارة والطاقات الحركية	Kinetic Energies and Temperature
2-6 سرع الجزيئات	Molecular Speeds
2-7 توزيع السرع الجزيئية	Distribution of Molecular Speeds
2-8 قوانين الغازات والنظرية الحركية للغازات	Gas's Laws and the Kinetics Theory of Gases
2-8-1 قانون بويل	Boyle's Law
2-8-2 قانون شارل	Charles's Law
2-8-3 قانون افوكادرو (قاعدة افوكادرو)	Avogadro's Law
2-9 التدفق والانتشار	Effusion and Diffusion
2-10 نظرية التصادم	Collision theory
2-11 متوسط المسار الحر	The Mean Free Path
2-12 الغاز الحقيقى	Real gas

13-2 الشذوذ عن القانون العام للغازات وتأثير قوى التجاذب والتنافر	Deviation from the general law of gases and the effect of attractive and repulsive forces
14-2 معاملات القوة	Virial Coefficients
15-2 التكثيف	Condensation
16-2 معادلة فان در فالز	The van der Waal's Equation
1- تصحيح الضغط	
2- تصحيح الحجم	
17-2 الخصائص الأساسية لمعادلة فان در فالز	The principals feature of van der Wall's Equation
18-2 معادلات الحالة الأخرى	Other Equations of State
1- معادلة بيرثلوث	Bertheot Equation
2- معادلة دايتي راسا	Dieterici Equation
3- معادلة كاميرلينك ادينسي	Kamerlingh Onnes Equation
4- معادلة بيياتي وبردكمان	Beattie-Bridgenan Equation
أمثلة	Examples

الفصل الثاني

الغازات المثالية والغازات الحقيقية

Ideal and Real Gases

2-1 مقدمة: Introduction

الغاز المثالي Ideal gas هو غاز افتراضي ولا وجود له في الطبيعة وقد تم تحديد العلاقة ما بين حجمه وضغطه ودرجة حرارته بضوء فرضيات النظرية الحركية للغازات Kinetic Theory of Gases. الغاز المثالي لا يمكن إسالته اطلاقا ومهما استخدمنا من ضغط عال ودرجة حرارة واطئة، وذلك لعدم وجود قوى تجاذب بين دقائقه. إن افتراض هذا النوع من الغازات هو لغرض تسهيل دراسة الغازات باستخدام معادلات رياضية بسيطة.

الغاز الحقيقي Real gas يمكن إن يعرف بأنه الغاز الذي لا تنطبق عليه القوانين الخاصة بالغاز المثالي. تقترب الغازات الحقيقية من خواص الغاز المثالي عند الضغوط الواطئة ودرجات الحرارة العالية أو بالعاملين معا.

2-2 النظرية الحركية للغازات: Kinetic Theory of Gases

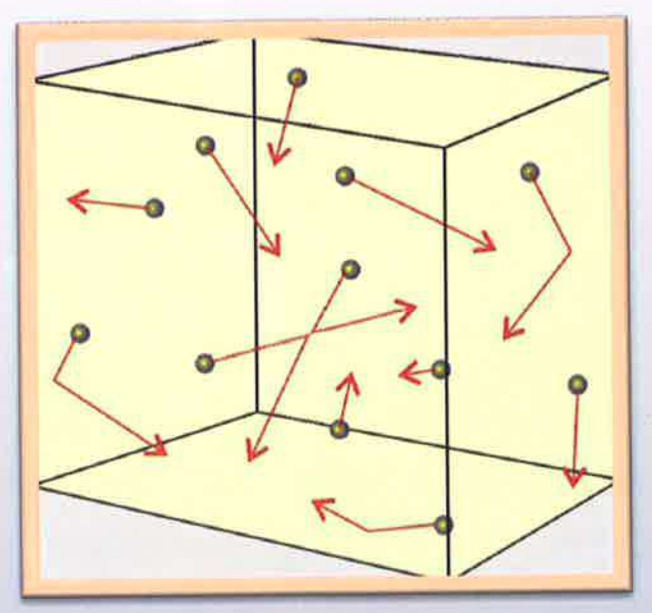
لقد تم التطرق في الفقرات السابقة من الفصل الأول للخواص العامة للغازات وقوانين الغازات والآن سنناقش النظرية التي تنسق القوانين المختلفة والمتعددة لسلوك الغازات المثالية وتسمى هذه النظرية الحركية للغازات Kinetic Theory of Gases.

العالم البريطاني جيمس ماكسويل والفيزيائي الاسترالي ليودويك بولتزمان

في القرن التاسع عشر أسسا هذه النظرية والتي أصبحت فيما بعد من المفاهيم المهمة في العلم الحديث.

النظرية الحركية للغازات تفسر الخواص العيانية للغازات Macroscopic properties of gases مثل الضغط والحجم ودرجة الحرارة، بحيث تأخذ بنظر الاعتبار المكونات الجزيئية والحركية لمكونات الغازات. بصورة أساسية فان هذه النظرية لا تفسر الضغط بأنه ناتج من التنافر بين الجزيئات الساكنة للغاز، بل نتيجة التصادمات الحاصلة بين الجزيئات التي تتحرك بسرع مختلفة داخل محتوي الغاز.

تسمى النظرية الحركية للغازات بأسماء أخرى حيث تسمى النظرية الجزيئية الحركية Kinetic Molecular Theory، ويرمز لها KMT وتسمى كذلك بنظرية التصادم Collision Theory



شكل 2-1 حركة دقائق الغاز

إن الفرضيات الجوهرية لهذه النظرية هي:

1- يمتلك الغاز دقائق متشابهة منفصلة عن بعضها البعض ولها كتلة.

2- معدل المسافة فيما بين هذه الدقائق أكبر بكثير من حجم الدقائق نفسها، وأن حجم هذه الدقائق صغير جداً للحد الذي يمكن إهماله إذا ما تمت مقارنته مع الحجم الكلي للغاز.

3- ينعدم التجاذب بين دقائق الغاز المثالي ولا توجد أي قوة تجاذب بينها وبين جدران الوعاء الذي يحتوي الغاز.

4- الدقائق في حركة عشوائية دائمة وهي تخضع لقوانين نيوتن بالحركة وهذا يعني بأن الدقائق تتحرك بخطوط مستقيمة لحين تصادمها مع بعضها أو مع جدار الوعاء الذي يحتويها.

5- إن التصادم بين الدقائق أو بينها وبين الجدار هو تصادم مرن (Elastic) وعند تصادمها فإنها تغير اتجاهها وطاقتها الحركية ولكن الطاقة الحركية الكلية تبقى ثابتة.

6- إن معدل الطاقة الحركية للدقائق يتناسب طردياً مع درجة الحرارة المطلقة (يجب الانتباه هنا إلى كلمة معدل، لأن الطاقة الحركية للدقائق يختلف اختلافا كبيراً وبعضها تكون طاقته الحركية مساوية للصفر) وهذا يعني أن هذه الدقائق سوف تخلد إلى السكون التام عندما يتم اختزال درجة الحرارة لدرجة الصفر المطلق.

7- شكل دقائق الغاز دائري وهي مرنة بطبيعتها.

هذه الاستنتاجات الوصفية من النظرية الحركية للغازات وهي طبعاً

متطابقة مع المشاهدات التجريبية (لاحظ الشكل 2-1)، ولكن السؤال الأهم هو هل أن النظرية الحركية للغازات تستطيع أن تعين كميا سلوك الغازات؟.

أن مثل هذه المعالجات خاصة بالغاز المثالي في الوقت الحاضر ولمثل هذه المادة افترض بسبب أن الجزيئات صغيرة جداً بحيث يمكن إهمال حجمها الحقيقي بالمقارنة مع الحجم الكلي للغاز وافترض أيضا انعدام التجاذب بين جزيئات الغاز المثالي بحيث لا تسلط الجزيئات أي تجاذب مع بعضها البعض وانطلاقا من هذين الافتراضين البسيطين يمكن التوصل إلى تعبير يصف ضغط الغاز المثالي.

2-3 تفسير خواص وقوانين الغازات حسب النظرية الحركية للغازات

Kinetic theory interpretation of properties and laws of gases

تزداد سرع جزيئات الغاز بازدياد درجة الحرارة، ويمكن تعريف درجة الحرارة استنادا إلى النظرية الحركية للغازات بأنها تتناسب مع متوسط الطاقة الحركية للجزيئات ($\frac{1}{2}m\bar{C}^2$)، وقد أطلق العالم ماكسويل (1860) المقولة التالية: **إن متوسط الطاقات الحركية لجزيئات جميع الغازات متساوية عند ثبوت درجة الحرارة.**

أي ان الكمية ($\frac{1}{2}m\bar{C}^2$) هي كمية ثابتة لأي غاز عند ثبوت درجة الحرارة.

ومن خلال المعادلتين 2-1و2-2 يمكن كتابة المعادلتين 2-3 و2-4 وكالاتي:

$$PV = \text{كمية ثابتة} \quad \text{قانون بويل} \qquad 2-1$$

$$PV = \frac{1}{3}\ nm\bar{C}^2 \qquad 2-2$$

قانون ضغط الغاز لعام

$$PV = \frac{1}{3} n_1 m_1 \bar{C}_1^2 \qquad 2-3$$

$$PV = \frac{1}{3} n_2 m_2 \bar{C}_2^2 \qquad 2-4$$

يمكن $P_1V_1 = P_2V_2$ إذا امتلك غازان الضغط والحجم نفسه أي

عندئذ دمج المعادلتين 2-3 و2-4 بمعادلة واحدة وكما يأتي

$$\frac{1}{3} n_1 m_1 \bar{C}_1^2 = \frac{1}{3} n_2 m_2 \bar{C}_2^2 \qquad 2-5$$

إذا كان الغازان بدرجة الحرارة نفسها فان متوسط طاقتهما الحركية تكون متساوية أي

$$\frac{1}{2} m_1 \bar{C}_1^2 = \frac{1}{2} m_2 \bar{C}_2^2 \qquad 2-6$$

وبدمج المعادلتين 2-5 و 2-6 ينتج ما يلي:

$$n_1 = n_2 \qquad 2-7$$

ان المعادلة 2-7 تؤيد بان الغازين اللذين لهما نفس الضغط والحجم ودرجة الحرارة لهما العدد نفسه من الجزيئات وهذه بالطبع قاعدة افكادرو وقد اشتقت الآن من النظرية الحركية للغاز المثالي. من المعادلة 2-2 يمكن كتابة المعادلة 2-8، وعلى افتراض

$$PV = nKT \qquad 2-8$$

ان درجة حرارة الغاز تتناسب مع متوسط الطاقة الحركية للجزيئات ($\frac{1}{2} m\bar{C}^2$) ويمثل (K) ثابت التناسب وهو متساوي لجميع الغازات وهو ثابت عام وجد من الدليل الذي قدمه ماكسويل من إن لا يعتمد متوسط المسار الطاقة الحركية على طبيعة الغاز بدرجة حرارة معينة ويمكن كتابة المعادلة 2-8 عند ثبوت الضغط بالشكل الآتي:

$$V/T = n\ K/P = \text{كمية ثابتة} \qquad 2-9$$

ولا سيما ان كلا من (n) و (K) كميات ثابتة، اذ تمثل المعادلة 2-9 نص قانون غايلوساك.

لقد توضح بان جميع المواد تحوي على العدد نفسه من الجزيئات اذا كان عدد مولاتها واحد، وهذه قاعدة افكادرو، لذا فان:

$$PV = N_A KT \qquad 2-10$$

ولمول واحد من الغاز يمثل (V) عدد الجزيئات (n) بحجم معين وهذا مساوي لعدد افكادرو (N_A)، لذلك فان المعادلة 2-9 بالحقيقة هي المعادلة نفسها 2-8 وبما ان (N_A) و(K) ثابتان عامان فيمكن احلالهما بالثابت (R) لان حاصل ضربهما ثابت لمول واحد من الغاز المثالي، لذلك فان:

$$PV = RT \qquad 2-11$$

المعادلة 2-11 هي المعادلة نفسها لحالة مول واحد من الغاز المثالي.

الرمز K يدعى ثابت بولتزمان ويساوي (1.38×10^{-23}) جول. درجة$^{-1}$. جزيئة$^{-1}$ او (1.38×10^{-16}) إرك. درجة$^{-1}$. جزيئة$^{-1}$. ويمكن حسابه من الثابتين (R)، (N_A) وكما يأتي:

$$K = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314 J.mol^{-1}K^{-1}}{6.033 \times 10^{23} moleculer.mol^{-1}}$$

$$= 1.38 \times 10^{-23} J.mol^{-1}.K^{-1}$$

وبما ان $K = \frac{R}{N_A}$ لذا يعرف بأنه ثابت الغاز لكل جزيئة منفردة .

إن متوسط الطاقة الكامنة لكل جزيئة يكـون مسـاويا إلى $\frac{1}{2} N_A \overline{C^2}$ لـذلك

تمثل الكمية $\frac{1}{2} m\overline{C^2}$ الطاقة الحركية الكلية (E_K) لجميع الجزيئات بمول واحد من الغاز:

$$E_K = (\tfrac{1}{2}\, N_A\, m\bar{C}^2\,) \qquad 2-12$$

ويمكن كتابة المعادلة 2-12 لمول واحد من الغاز الـذي يحـوي علـى عـدد (N_A) من الجزيئات على النحو الآتي:

$$PV = (\tfrac{1}{3}\ N_A\, m\bar{C}^2 \ = \ (\tfrac{1}{3}))(\tfrac{2}{3})\ N_A\, m\bar{C}^2\,)$$

$$= (\tfrac{2}{3})(\tfrac{1}{2})\, N_A\, m\, \bar{C}^2 \qquad 2-13$$

وبتعويض المعادلة 2-12 في المعادلة 2-13 ينتج ما ياتي:

$$PV = (\tfrac{2}{3})\ E_K \qquad 2-14$$

و بما ان $PV = RT$ لمول واحـد مـن الغـاز لـذلك تكـافيء المعادلـة 2-14 المعادلة 2-15 الآتية:

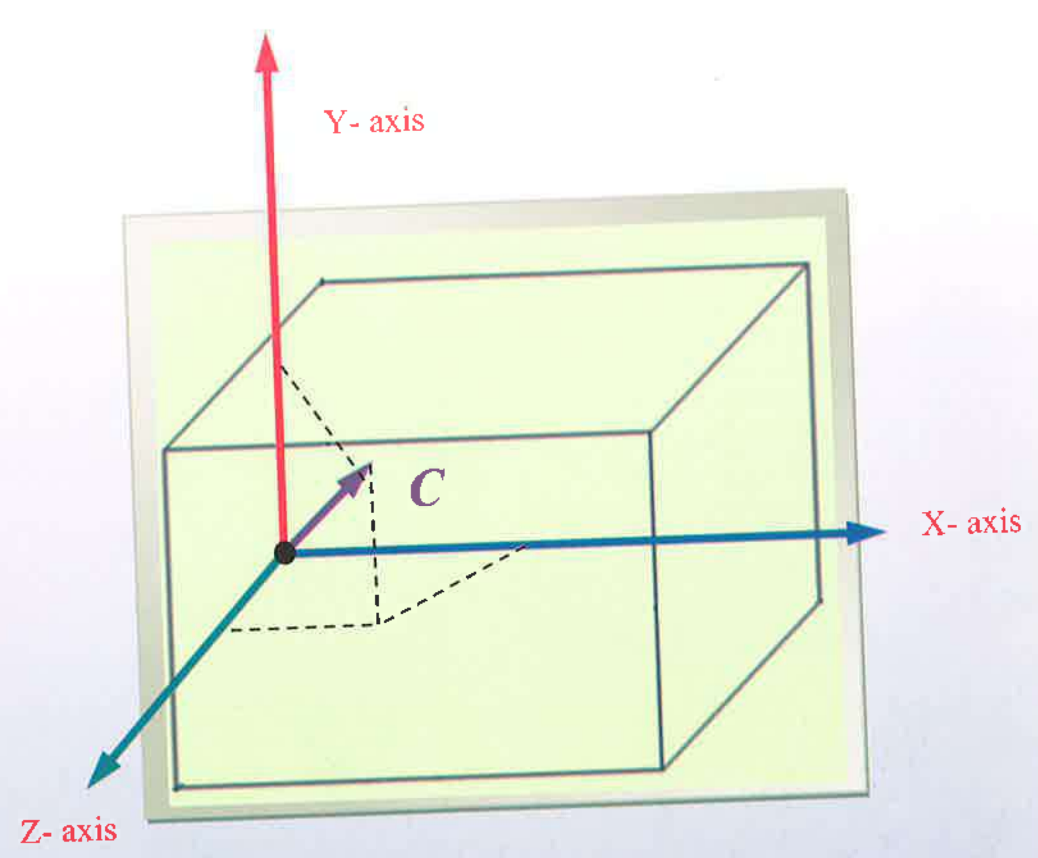
$$E_K = (\tfrac{3}{2})\, RT \qquad 2-15$$

تعني المعادلة 2-15 بان الطاقة الحركية الكلية للجزيئـات لمـول واحـد مـن الغاز المثالي تكون مساوية الى $\frac{3}{2}RT$.

2–4 الضغط: Pressure

افترضت عدة طرق لحساب ضغط الغاز من النظرية الحركية بالطريقة الدقيقة والمضبوطة جداً وتبدو معقدة بعض الشيء وسنناقش هنا إحدى الطرق البسيطة والمقربة والتي تؤدي إلى النتيجة الصحيحة.

لو تصورنا أن هناك مكعباً طول ضلعه (ℓ) سم ويحتوي على (n) من الجزيئات وكل جزيئه لها كتلة حقيقية مقدارها (m) (الشكل 2-2).



شكل 2 -2 السرعة الجزيئية ومكوناتها

تتحرك هذه الجزيئات عشوائياً بجميع الاتجاهات وبانطلاقات تغطي مدى كبيرا من القيم. تحلل الانطلاقة لأية جزيئه بدلالة ثلاث مكونات هي (X) و (Y) و (Z) بثلاث اتجاهات وبزوايا قائمة بينها وموازية لحافات المكعب (الشكل2-2) وترتبط السرعة المختلفة بموجب المعادلة 1-2

$$C_1 = X_1 + Y_1 + Z_1 \qquad 2-16$$

إن التأثير الكلي لتصادم الجزيئة ذات السرعة (C) مع جدار المكعب يمكن حسابه بواسطة جمع تأثيرات المكونات الثلاث (X) و(Y) و(Z) عندما تصطدم الجزيئة بالجدار تصادماً مرناً لا تتغير كمية مكونة السرع ولكن تعكس إشارتها بسبب التغير في اتجاه الحركة، ويمثل الجدول 2-16 مكونات السرعة والزخم قبل التصادم وبعده.

جدول 2–1 مكونات السرعة والزخم قبل التصادم وبعده

المكونة	قبل التصادم	بعد التصادم
السرعة	X Y Z	- X - Y - Z
الزخم	mx my mz	- mx - my - mz

المعدل الكلي لتغير الزخم يساوي

$$2mC^2/\ell = 2m\,(X^2 + Y^2 + Z^2)/\ell \qquad 2-17$$

وبموجب المعادلة 2-17 واستنادا إلى قوانين نيوتن الحركية يساوي المعدل الكلي لتغير الزخم القوة الفعالة، لذلك فإن:

القــوة الفاعلــة نتيجــة تصــادم الجزيئــة المنفــردة = $2mC^2/\ell$ دايــن (10^{-5} نيوتن)

ويمكن الآن حساب القوة الكلية لتصادم (n) من الجزيئات =

$$2m/\ell \ (C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + \cdots\cdots\cdots C_n^2)/\ell \qquad 2-18$$

عنـدما تمثـل (C_1) , (C_2) , (C_3) , (C_n) سـرعة الجزيئـات المنفـردة يعـرف متوسط مربع السرعة $(\overline{C^2})$ (mean square speed) بأنـه معـدل مربـع سـرعة (n) من الجزيئات أي:

$$\bar{C}^2 = \bar{C}_1^2 + \bar{C}_2^2 + \bar{C}_3^2 + \cdots\cdots\cdots \bar{C}_n^2 /n \qquad 2-19$$

عندئـذ تصـبح القـوة الكليـة لتصـادم (n) مـن الجزيئـات مسـاوية إلى $(2nm\overline{C^2}/\ell)$، وبما أن الضغط يعرف بأنه القوة المسلطة على وحـدة المسـاحة وأن مساحة المكعب الكلية مساوية إلى $(6\ell^3)$ والمساوية بالوقت نفسـه إلى (6V) حيث يمثل (V) حجم المكعب، لذا يكون الضغط الكلي المسـلط (P) مـن قبـل جميع الجزيئات معرفا بالمعادلة 2-20:

$$P=(2nm\overline{C^2}/\ell)(\frac{1}{6\ell^3})=nm\overline{C^2}/3\ell^3=nm\overline{C^2}/3V^2 \qquad 2-20$$

$$PV\ \frac{1}{3}nm \qquad 2-21$$

ولعدد افكادرو من الجزيئات يمكن إعادة كتابة المعادلة كما يأتي:

$$PV = \frac{1}{3}\ Nm\ \bar{C}^2 \qquad 2-22$$

وكذلك يمكن ان تاخذ الصيغة الاتية:

$$PV = \frac{1}{3}\ nM\bar{C}^2 \qquad 2-23$$

يجب ألا يخلط بين الكميتين $(\bar{C}^2)$ متوسط مربع السـرعة و $(\bar{C})^2$ مربـع متوسط السرعة حيث تمثل الاولى مجموع مربع جميع السرع للجزيئـات ثـم أخـذ معدلها، إما الثانية تمثل مجموع متوسط السرع للجزيئات ثم تربيع النتيجة .

2- 5 درجة الحرارة والطاقات الحركية :
Kinetic Energies and Temperature

تزداد سرع جزيئات الغاز عند زيادة درجة الحرارة، ويمكن الاسـتنتاج بـان درجة الحرارة استنادا الى النظرية الحركية للغازات تتناسـب مـع متوسـط الطاقـة الحركية للجزيئة:

$$\overline{k_e} = \frac{1}{2} m\overline{C^2} \qquad 2-24$$

اوضح العالم ماكسويل عام 1860 ان متوسط الطاقـات الحركيـة لجزيئـات جميع الغازات متساوية عند ثبوت درجة الحرارة، أي أن قيمـة للمقـدار $\frac{1}{2} m\overline{C^2}$ كمية ثابتة لاي غاز عند ثبوت درجة الحرارة.

المعادلة 2-23 يمكن اعادة كتابها على الشكل الاتي:

$$PV = \frac{2}{3} N(\frac{1}{2} m\overline{C^2}) \qquad 2-25$$

وعند التعويض تأخذ المعادلة الشكل الاتي:

$$PV = \frac{2}{3} N \bar{K}_e = \frac{2}{3} n (N_A \bar{K}_e) \qquad 2-26$$

وعند التعويض بقيمة الطاقة الحركية:

$$PV = \frac{2}{3}\, nKE \qquad 2-27$$

حيث ان KE تمثل الطاقة الحركية لعدد افكادرو من الجزيئات.

عندما نعوض بالمعادلة العامة للغازات $PV = nRT$ حيث ان:

$$PV(macroscopic) = PV(microscopic) \qquad 2-28$$

نحصل على:

$$KT = \frac{2}{3}\, RT \qquad 2-29$$

وكذلك:

$$\overline{ke} = \frac{KE}{N_A} = \frac{2}{3}\frac{R}{N_A}T = \frac{3}{2}kT \qquad 2-30$$

حيث ان:

$$K = \frac{P}{N_A} \qquad 2-31$$

ويساوي $1.38\ X10^{-23}$ جول كلفن$^{-1}$ جزيئة$^{-1}$.

6-2 سرع الجزيئات: Molecular Speeds

معادلة الطاقة لعدد افكادرو من الجزيئات (1 مول من الغاز)، يمكن كتابتها على الشكل الاتي:

$$KE = N_A (\frac{1}{2} m \bar{C}^2) = \frac{1}{2} M \bar{C}^2 \qquad 2-32$$

من المعادلتين 2-29 و 2-32، نحصل على:

$$\sqrt{\overline{c^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \qquad 2-33$$

يعبر عن الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة root-mean square speed ويرمز له بالرمز rms.

7-2 توزيع السرع الجزيئية: Distribution of Molecular Speeds

هنالك ثلاثة أنواع من السرع الجزيئية:

1- الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة $\sqrt{\overline{c^2}}$ root-mean square speed : (rms) وقيمتها كما ذكر بالمعادلة 2-33.

2- (متوسط السرعة:) $\bar{c}$ Average speed، وقيمتها:

$$\bar{C} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \qquad 2-34$$

3- السرعة الاكثر احتمالا: Most probable speed (α) وقيمتها:

$$\alpha = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \qquad 2-35$$

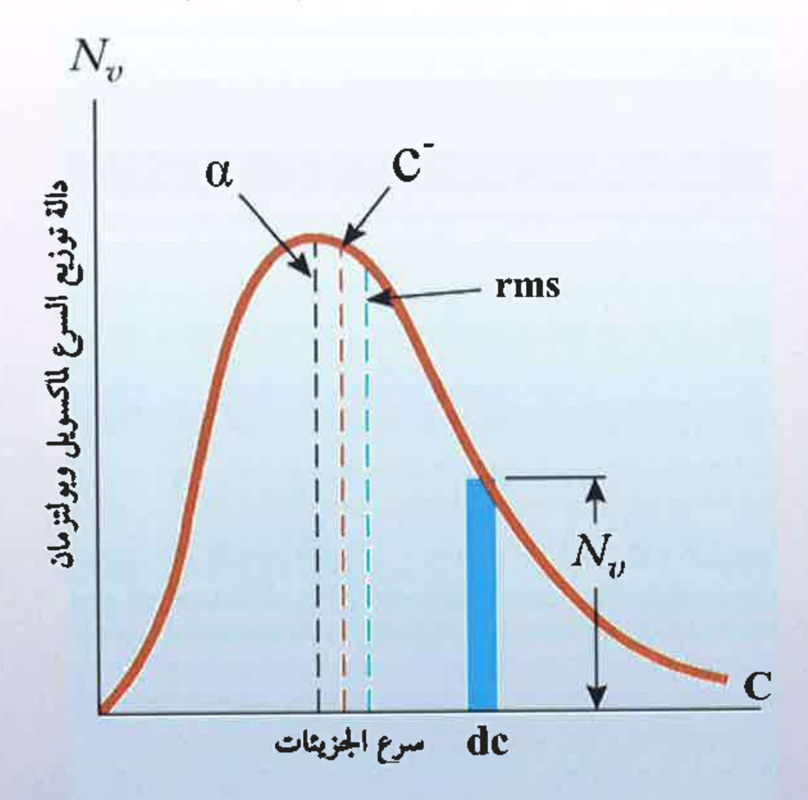
نسبة القيم الثلاثة من السرع إلى بعضها يساوي:

$$rms : \bar{C} : \alpha = 1.00 : 0.92 : 0.82$$

الشكل 2-3 يوضح رسم عدد الجزيئات عند كل سرعة من السرع الجزيئية في لحظة محددة N_v ويسمى دالة توزيع السرع لماكسويل وبولتزمان مقابل سرع الجزيئات ويبين الشكل قيم السرع الثلاث.

المعادلة 2-36 تبين قيمة الدالة N_v:

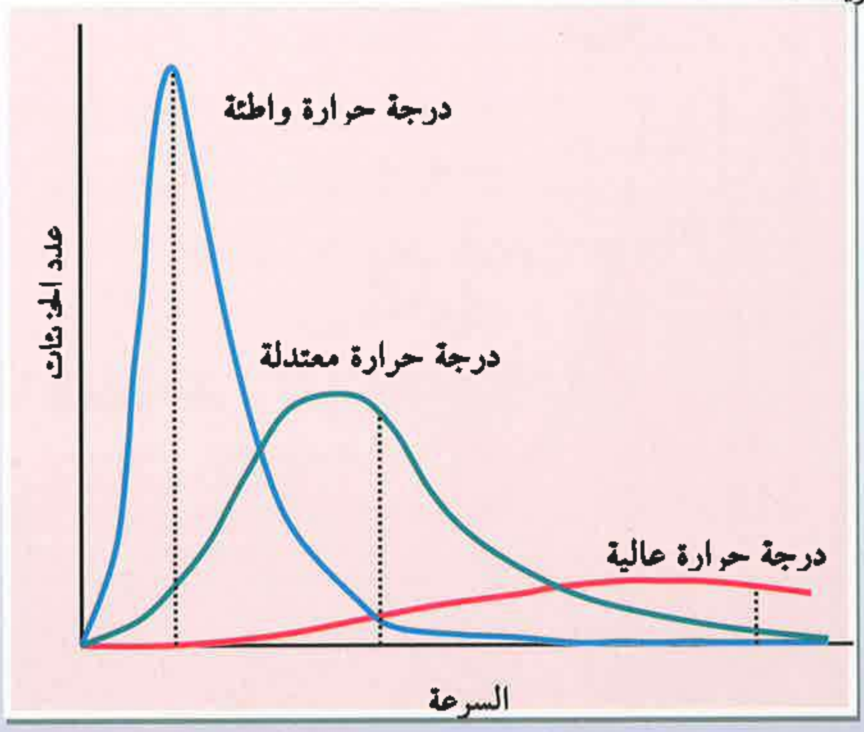
$$N_V = 4\pi N\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} C^2 e^{-mC^2/2k_B T} \qquad 2-36$$



شكل 2-3 قيم السرع الثلاث

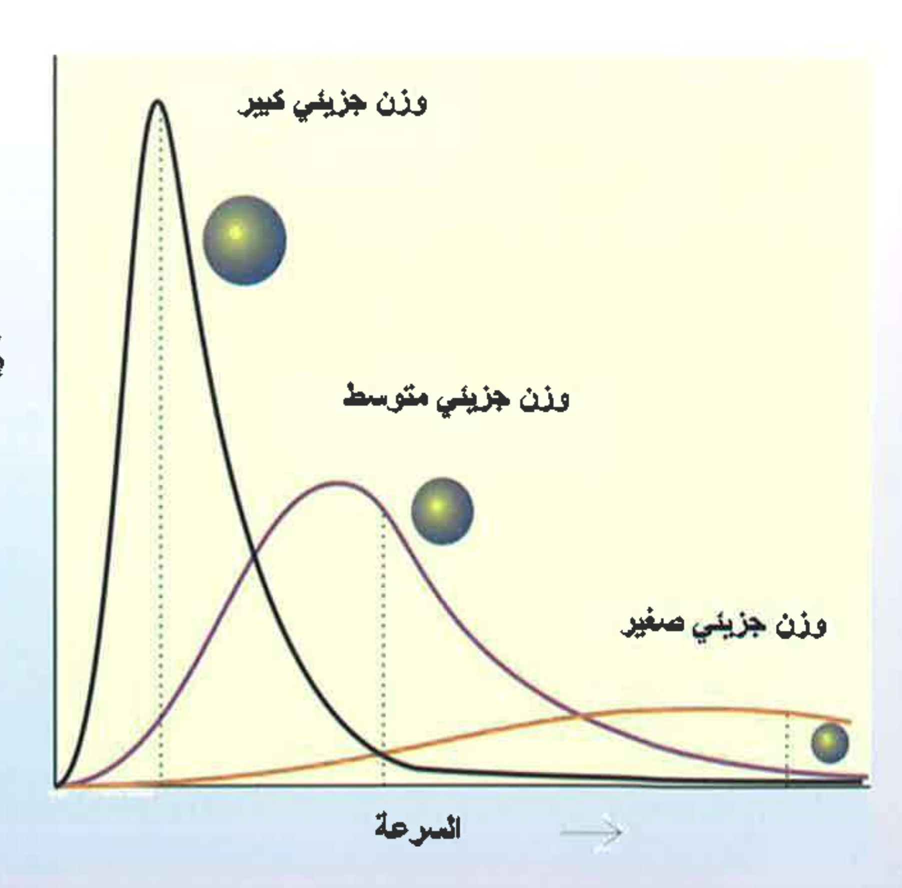
عند النظر الى المعادلات التي تحدد قيم السرع الثلاثة، نلاحظ بان جميع هـذه السرع تتناسب طرديا مع الجذر التربيعي لدرجة الحرارة المطلقة وعكسيا مع الجذر التربيعي لكتلة كـل جزيئة او للـوزن الجزيئـي للغـاز. ان اعتمـاد توزيـع السـرع لماكسويل وبولتزمان على درجة الحرارة المطلقة والوزن الجزيئي للغاز موضـحة في الشكلين 2-4 و2-5 (هنالك تشابه بتوزيع السرع بـين جزيئـات الغـاز وجزيئـات السائل في هذه الخاصية). نلاحظ ان قمة المنحني تحيـد نحـو الـيمين كلمـا ازدادت درجة الحرارة المطلقة، يعني هذا ان متوسط السرعة يزداد بازدياد درجة الحرارة.

الشكل غير المتناظر للمنحنيـات يعـود الى ان اقـل قيمـة متوقعـة للسـرعة تساوي صفر في حين ان اعلى قيمة لها تساوي مالا نهايـة. نلاحـظ، كـذلك ،ان المساحات تحت المنحني متساوية للجميع، ويعـود ذلـك الى ثبـات العـدد الكلـي للجزيئات.



شكل 2-4 توزيع السرع لغاز عند درجات حرارية مختلفة

دقائق الغاز التي لها وزن جزيئي اقل تتحرك أسرع من تلك التي لها وزن جزيئي اكبر. الشكل 2-5 يوضح ان زيادة الوزن الجزيئي يؤدي إلى حيود قمة المنحني نحو اليسار ويكون عرضها اقل من تلك التي لها وزن جزيئي اقل. مثال على زيادة قيمة الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة لجزيئات الغاز التي لها وزن جزيئي قليل مقارنة بتلك التي لها وزن جزيئي اكبر، نلاحظ ان قيمة الجذر التربيعي لمتوسط سرعة جزيئات الهيدروجين تساوي 1700م ثا$^{-1}$ في حين انها تساوي 450م ثا$^{-1}$ لجزيئات غاز النتروجين.



شكل 2-5 توزيع السرع لغازات مختلفة بثبوت درجة الحرارة

2–8 قوانين الغازات والنظرية الحركية للغازات:

Gas's Laws and the Kinetics Theory of Gases

في هذه الفقرة سيتم تفسير قوانين الغازات بضوء فرضيات النظرية الحركية للغازات.

2-8- 1 قانون بويل: Boyle's Law

يمكن أن يفسر قانون بويل بسهولة عند تطبيق فرضيات النظرية الحركية للغازات. إن ضغط الغاز يعتمد على عدد المرات التي تضرب فيها دقائق الغاز سطح الوعاء الذي يحتويها لكل ثانية.إذا قمنا بضغط الغاز في حجم صغير فإن الدقائق ستنحصر في هذا الحجم الصغير وبذلك تزداد عدد المرات التي تضرب بها الدقائق جدار الوعاء عند المقارنة بالحالة الأولى قبل الانضغاط. وهذا ما يفسر تناسب الضغط عكسياً مع الحجم وهذا ما جاء بقانون بويل. هذا يعني زيادة الضغط عندما يقل حجم الغاز عند ثبوت درجة الحرارة أي أن:

$$PV = \text{constant} \qquad 2-37$$

وهذا ما تم استنتاجه بقانون بويل.

2–8–2 قانون شارل: Charle's Law

تنص فرضيات النظرية الحركية للغازات بأن زيادة درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة معدل الطاقة الحركية لدقائق الغاز. إذا أردنا تسريع حركة دقائق الغاز بشرط بقاء الضغط ثابتا فإن هذا يحتم أن تكون الدقائق متباعدة أكثر عن بعضها البعض لذا فإن الزيادة في سرعة تصادم الدقائق مع سطح جدار الوعاء الذي يحتويها يجب أن يُعادل بزيادة المساحة التي تتحرك بها الدقائق وهذا يعني زيادة

حجم الغاز هذا ما يفسر قانون شارل الذي ينص على أن حجم كتلة محددة من الغاز تتناسب طردياً مع درجة الحرارة عند ثبوت الضغط، أي أن:

$$V = \text{constant} \times T \qquad 2-38$$

وهذا ما تم استنتاجه بقانون شارل.

2-8-3 قانون افوكادرو (قاعدة افوكادرو): Avogadro's Law

عند زيادة عدد دقائق الغاز في إناء مغلق فإن عدد التصادمات بوحدة الزمن مع جدار الوعاء الذي يحتوي هذه الدقائق ستزداد إذا افترضنا بقاء الضغط ثابتاً. هذا يعني بقاء عدد التصادمات بوحدة الزمن ثابتا، بهذه الحالة يجب أن يزداد الحجم بزيادة عدد دقائق الغاز في الوعاء المغلق. إن هذا الاستنتاج هو نص ما جاء بقانون افوكادرو حول تناسب حجم الغاز طردياً مع عدد مولات الغاز عند ثبوت درجة الحرارة وضغط الغاز، أي أن:

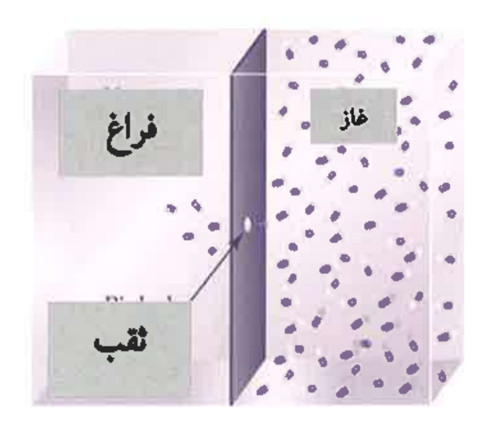
$$\frac{V}{n} = \text{ثابت} \qquad 2-39$$

وهذا هو ما تم ايجاده في قاعدة افكادرو.

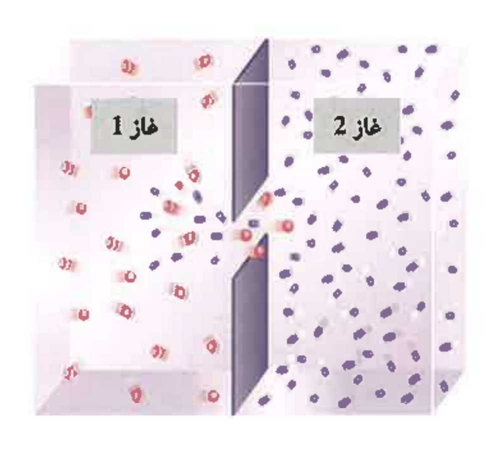
2-9 التدفق والانتشار: Effusion and Diffusion

اكتشف العالم الكيميائي الانكليزي توماس كراهام الأستاذ في جامعة كلاسكو وجامعة لندن (1805- 1869) وذلك عام 1846 بعد قيامه بعدة تجارب حول قياس سرعة تدفق الغازات Effusion إن سرعة التدفق تتناسب عكسياً مع الجذر التربيعي لكثافة الغاز.

إن عملية التدفق تعني عملية هروب الغازات من الوعاء الذي يحتويها خلال ثقب صغير جدا. الشكل2-6 يبين الفرق مابين ظاهرتي التدفق والانتشار.



تدفق الغاز



انتشار الغاز

شكل 2-6 الفرق بين الانتشار والتدفق

من المعروف أن كثافة الغاز تتناسب طردياً مع الوزن الجزيئي للغاز لذا فإن قانون كراهام للتدفق يمكن أن يأخذ الصيغة الآتية:

(سرعة تدفق الغاز تتناسب عكسياً مع الجذر التربيعي للوزن الجزيئي للغاز).

إن التعبير الرياضي لقانون كراهام للتدفق حسب المعادلة 2-25 وكما يأتي:

$$\frac{1}{M} \propto \text{Rate} \qquad 2-40$$

إن غاز الاركون (Ar) يتدفق أسرع من غاز الكربتون (Kr) لذا فإن نسبة سرعتي تدفق الغازين ستكون كالآتي:

$$\frac{\text{Rate}_{Ar}}{\text{Rate}_{Kr}} = \frac{\sqrt{M_{Kr}}}{\sqrt{M_{Ar}}} \qquad 2-41$$

وعليه يمكن أن يستخدم قانون كراهام للتدفق لحساب الوزن الجزيئي لغاز

غير معلوم وذلك عند قياس سرعة تدفقه ومقارنتها مع سرعة التدفق لغاز آخر معلوم مثل غاز الهيليوم وكما يأتي:

$$\frac{Rate_X}{Rate_{He}} = \frac{\sqrt{M_X}}{\sqrt{M_{He}}} \qquad 2-42$$

أو حسب الصيغة الآتية:

$$(\frac{Rate_{He}}{Rate_X})^2 = M_{He} = M_X \qquad 2-43$$

لقد تم التأكد من صحة المعادلة 2-43 تجريبياً وكما موضح بالجدول 2-2 والذي يبين قسماً من النتائج التي حصل عليها كراهام ومقارنتها بالنتائج العملية حيث يظهر تقاربها كثيراً.

جدول 2-2 السرع النسبية لتدفق بعض الغازات

الغاز	الوزن الجزيئي	السرعة النسبية للتدفق	
		الملاحظة	المحسوبة بموجب المعادلة 2-28
ثاني أكسيد الكربون	44	0.8354	0.8087
الأوكسجين	32	0.9503	0.9510
النتروجين	28	1.0160	1.0146
الهيدروجين	2	3.6070	3.7994

إن الظاهرة القريبة جداً من تدفق الغاز هي انتشار الغازات Diffusion of Gases، حيث ان ظاهرة الانتشار تمثل حركة دقائق الغاز خلال غاز آخر. إن مقارنة سرع انتشار الغازات تظهر بأنه يمكن وصفها كمياً بقانون كراهام وفق المعادلة الآتية:

$$\frac{1}{\sqrt{M}} \propto \text{Rate of diffusion} \qquad 2-44$$

ويمكن تطبيق ما ذكر بالمعادلة 2-42 عن ظاهرة الانتشار عند المقارنة بين انتشار غازين.

2-10 نظرية التصادم: Collision Theory

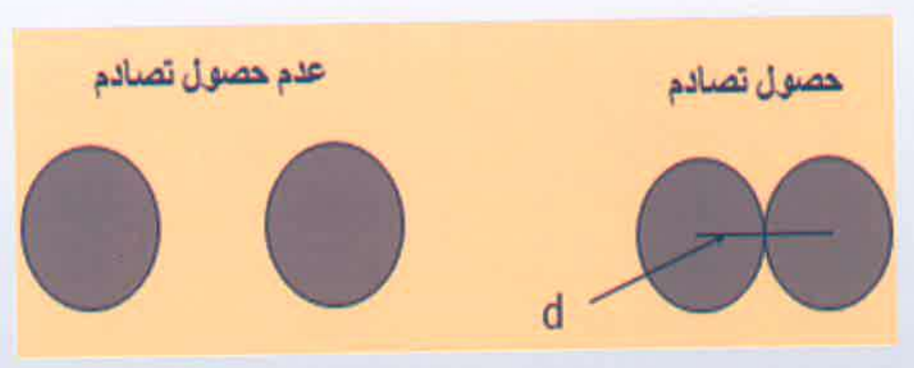
ذكرنا في بداية هذا الفصل إن هنالك تسميات أخرى للنظرية الحركية للغازات ومنها نظرية التصادم. تفترض هذه النظرية أن جزيئات الغاز عبارة عن كرات صلدة دائرية ولا يوجد أي تداخل فيما بينها (عدم وجود قوى تنافر أو تجاذب).

هنالك نوعان من التصادم:

1- تصادم يحصل بين جزيئات الغاز المتشابهة (تعود للغاز نفسه).

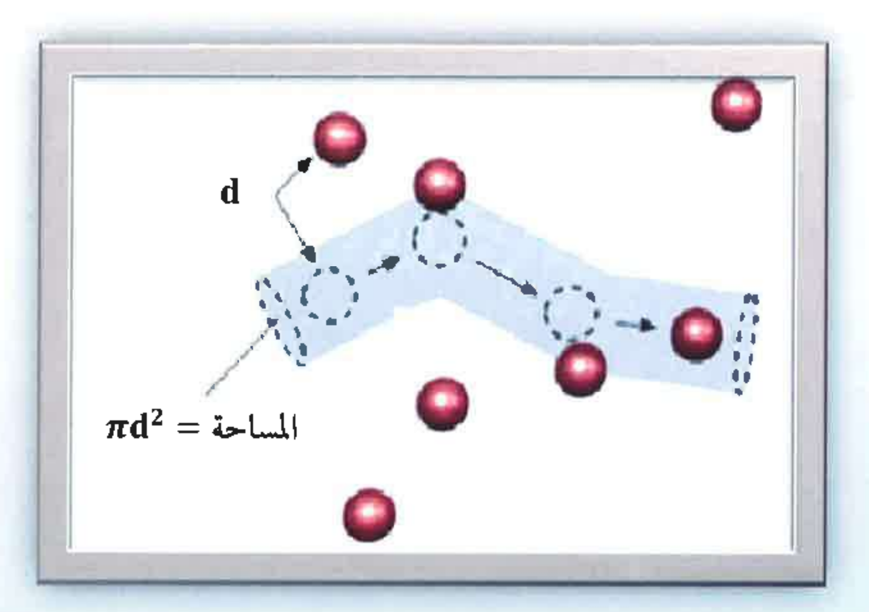
2- تصادم يحصل بين جزيئات الغاز المختلفة (تعود لغازات مختلفة).

قد يحصل التصادم بين جزيئة متحركة واخرى ساكنة أو بين جزيئتين متحركتين. يعرف قطر التصادم Collision diameter، وهو صفة خاصة للجزيئة، بأنه المسافة بين مركزي الجزيئتين المتصادمتين ولأقرب تقارب بينهما (لاحظ الشكل 2-8).



شكل 2-8 قطر التصادم

إذا افترضنا أن جزيئة غاز كتلتها m وقطرها يساوي d تتحرك خلال اسطوانة قطرها يساوي d (نصف قطرها يساوي r) تحتوي على عدد كبير من جزيئات الغاز نفسه التي هي في حالة السكون، فانه في كل حالة تصادم سيتم خروج جزيئة من الجزيئات الساكنة إلى الخارج (لاحظ الشكل 2-9).



شكل 2-9 التصادم داخل أنبوبة افتراضية

اذا كان زمن تحرك الجزيئة داخل الأنبوبة يساوي Δt فان تردد التصادم Collision frequency يساوي عدد التصادمات في وحدة الزمن. إن عدد الجزيئات الموجودة داخل الأنبوبة يساوي حجم الأنبوبة مضروبا في كثافة تواجد الجزيئات في داخل الأنبوبة.

ان قيمة تردد التصادم الذي يحصل بين جزيئات الغاز المتشابهة يمكن إيجاده من المعادلة الآتية:

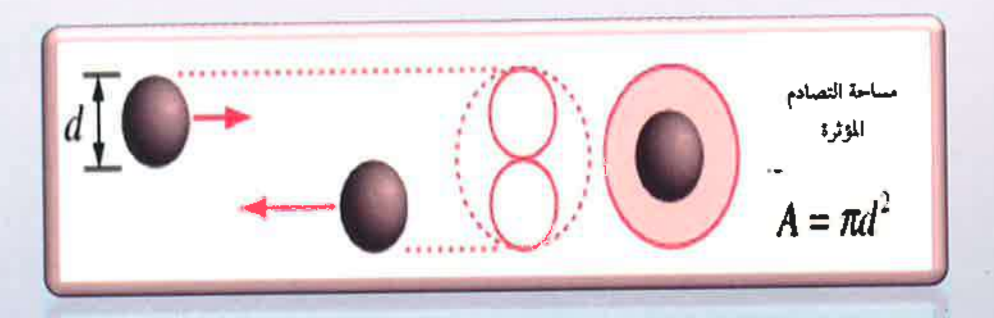
$$z_{11} = \sqrt{2}\pi d_{11}^{2} c_{1} \rho_{1} \qquad 2-45$$

في حين تكون قيمته عند حصول التصادم بين جزيئات غازين مختلفين حسب المعادلة الاتية:

$$z_{12} = \pi d_{12}^2 c_{12}^2 \rho_2 \qquad 2-46$$

يتضح من المعادلتين 2-45 و2-46 أن تردد التصادم يزداد بزيادة درجة الحرارة عند بقاء الحجم ثابتا، وذلك لان أي زيادة بدرجة الحرارة يؤدي إلى ازدياد سرعة الجزيئات. إن زيادة الضغط تؤدي كذلك إلى زيادة تردد التصادم بالرغم من بقاء سرع الجزيئات ثابتا وذلك بسبب زيادة كثافة تواجد الجزيئات.إن قيمة Z لجزيئة النتروجين عند 25°م وضغط 1 جو تساوي $7 \times 10^9\ S^{-1}$، وهذا يعني بان جزيئة ما من هذا الغاز تتصادم 7 مليارات تصادم بكل ثانية.

الشكل 2-10 يوضح المقطع العرضي المؤثر للتصادم ويرمز له بالرمز σ، وهو يمثل مساحة التصادم المؤثرة Effective collision area ويسمى كذلك المقطع العرضي للتصادم.



شكل 2-10 المقطع العرضي للتصادم

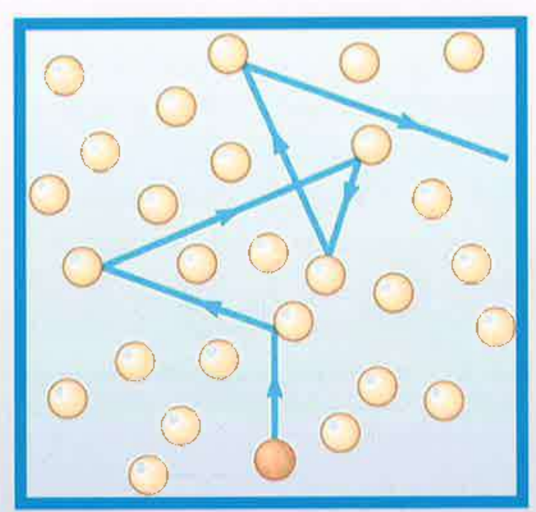
الجدول 2- 3 يبين المقطع العرضي للتصادم لبعض الجزيئات.

جدول 2-3 المقطع العرضي للتصادم

الجزيئة	σ /nm ^{2}
الكلور	0.93
البنزين	0.88
ثاني اوكسيد الكاربون	0.52
الميثان	0.46
النتروجين	0.43
الاوكسجين	0.40
الاركون	0.36
الهيدروجين	0.27
الهيليوم	0.21

2-11 متوسط المسار الحر The Mean Free Path

يعرف متوسط المسار الحر The mean free path بانه متوسط المسافة الـتي تقطعها الجزيئة بين التصادمات ويرمز له بالرمز λ.



شكل 2-11 متوسط المسار الحر

اذا كان تردد تصادم الجزيئة يساوي Z فإنها ستستغرق زمنا يساوي 1/Z من أول تصادم لها حتى آخر تصادم وستكون المسافة التي قطعتها تساوي c× 1/Z وعليه فان متوسط المسار الحر للجزيئة سيساوي:

$$\lambda = \frac{C}{Z} \qquad 2-47$$

$$\lambda = kT / \sqrt{2}\,\sigma P \qquad 2-48$$

ان مضاعفة الضغط تؤدي إلى اختزال قيمة متوسط المسار الحر إلى النصف. إن متوسط المسار الحر لجزيئة غاز النتروجين عند ضغط 1 جو يساوي 70 نانوميتر، أي انه اكبر حوالي ألف مرة من قطر الجزيئة. المعادلة 2-48 تبين وجود تناسب طردي مابين قيمة متوسط المسار الحر ودرجة الحرارة عند ثبوت الحجم، ولكن التناسب العكسي مع الضغط يؤدي بالنتيجة النهاية إلى اختزال تأثير درجة الحرارة على قيمة متوسط المسار الحر.

ان المسافة التي تقطعها الجزيئة مابين التصادمات يتم حسابها بعدد الجزيئات الموجودة في حجم معين من الغاز وليس بالسرعة التي تتحرك بها الجزيئات. ان مقارنة قيمة متوسط المسار الحر بقطر الجزيئة، حيث ان:

$$\lambda \gg d$$

يوضح بان المسافات البينية بين جزيئات الغاز كبيرة جدا.

2-12 الغاز الحقيقي: Real Gas

لقد سبق وأن تم تعريف الغازات المثالية بأنها تلك الغازات التي تطبق عليها المعادلة العامة للغازات (PV = nRT)، لكل الضغوط ودرجات الحرارة. في الحقيقة لا يوجد هنالك غاز مثالي فإن مكونات الغازات تبدي حيوداً واضحاً عن الصفات المثالية. أن الغازات مثل الهيدروجين والنتروجين وثاني اوكسيد

الكاربون لا تنطبق عليها معادلة الغازات المثالية فلذلك تعد غير مثالية أو ما تسمى بالغازات الحقيقية Real gases.

لا تخضع الغازات الحقيقية بصورة دقيقة لقوانين الغاز المثالي. عند الضغوط الواطئة ودرجات الحرارة العالية (ليست عالية جداً ولكن باعتدال) تخضع الغازات الحقيقية وبصورة تقريبية إلى قوانين بويل وشارل وغايلوساك وفرضية افوكادرو بموجب معادلة الحالة لمول واحد من الغاز. ولكن عند زيادة الضغط وهبوط درجة الحرارة يكون الانحراف عن السلوك المثالي واضحا.

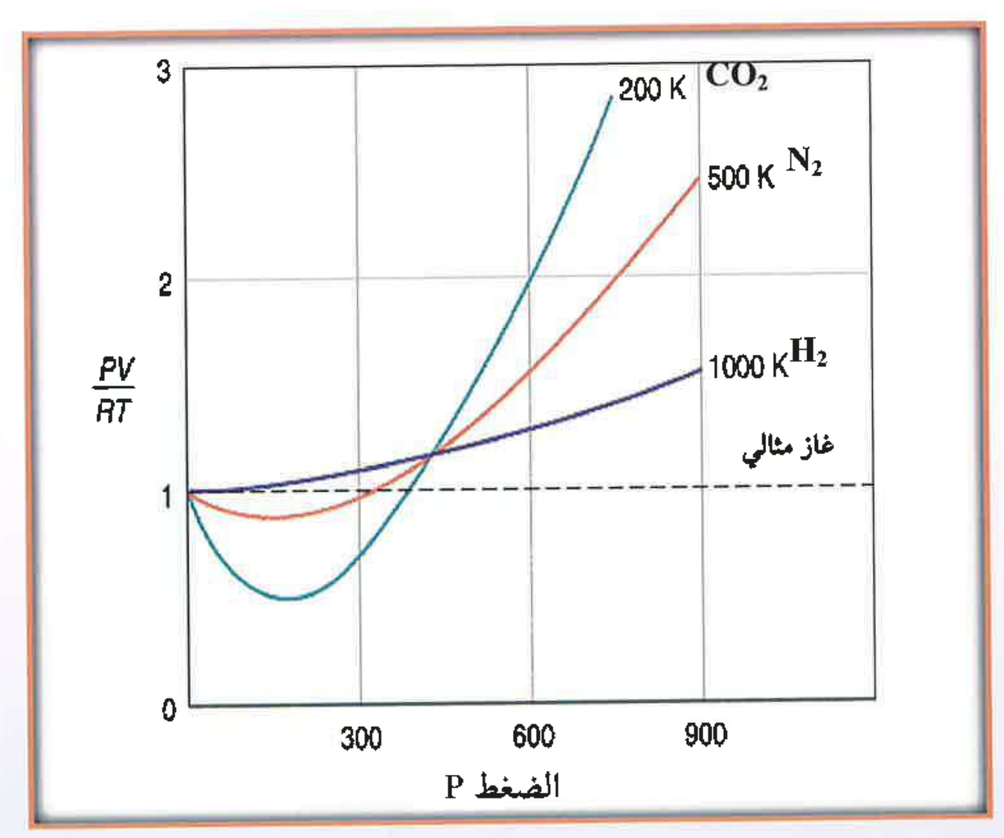
يبين الشكل 2- 12 انحراف غازات النيتروجين والهيدروجين بدرجة الصفر المئوي وثاني اوكسيد الكاربون بدرجة 40 مئوي عن السلوك المثالي، علماً بأن قيمة حاصل ضرب الضغط بالحجم عند ضغط جو واحد تعد مساوية إلى واحد في كل حالة.

يمثل الخط المستقيم المنقط في الشكل 2-12 خضوع الغاز لقوانين الغاز المثالي. يوضح الشكل بأن الغازات الحقيقية تظهر انحرافات ليست قليلة عن السلوك المثالي وبخاصة عند الضغوط العالية، ولكن عندما يكون الضغط اقل من ضغط جوي واحد أو ما يساويه فإن الانحراف يكون قليلاً. في حالة غاز الهيدروجين فإن الانحراف يزداد بصورة مستمرة مع زيادة الضغط بالمقارنة مع الغازين الآخرين. غاز النتروجين يظهر انحرافاً سلبياً ثم تتبعه الزيادة عند ارتفاع الضغط وتزداد قيمة الانحراف السلبي لغاز ثاني اوكسيد الكاربون في البداية ثم يرجع للارتفاع عند الضغوط العالية.

يتشابه سلوك غازي النيون والهيليوم مع غاز الهيدروجين بدرجات الحرارة الاعتيادية، وعند هبوط درجات الحرارة يتغير شكل المنحنى لكل حالة. وفي النهاية يصبح شبيهها لحالة غازي النيتروجين وثاني أوكسيد الكاربون المبينة

بالشكل 2-12.

عند الدرجات الحرارية العالية نوعاً ما تصبح منحنيات غـازي الـنتروجين وثـاني اوكسـيد الكـاربون والغـازات الاخـرى شـبيهة بمنحنيـات الهيـدروجين والهيليوم والنيون عند درجات الحرارة الاعتيادية.



الشكل 2-12 انحراف الغازات الحقيقية عن السلوك المثالي

أما دقة قاعدة أو فرضية افوكادرو فيمكن اختبارها بتعيين الحجـم الـذي يشغله مول واحد من الغاز بدرجة الصفر المئوي وضغط جو واحـد، فـإذا كـان القانون ينطبق بدقة فان حجم الغاز لا يعتمد على طبيعة الغاز، ولكن المعلومات

الموجودة في الجدول 2-4 تثبت عكس ذلك حيث يبين الجدول بأن أكبر انحـراف تظهره الغازات الأسهل تسيلاً وهما غازا الامونيا وكلوريد الاثيل.

جدول 2-4 اختبار قانون أو فرضية افوكادرو

الغاز	الوزن الجزيئي	حجم مول واحد باللتر (أو دسم^3) و بدرجة الصفر المئوي وضغط جو واحد
الهيدروجين	2.016	22.427
النيتروجين	28.020	22.405
الاوكسجين	32.000	22.394
ثاني اوكسيد الكاربون	44.010	22.264
الامونيا	17.030	22.84
كلوريد الاثيل	50.490	21.879

إن الانحراف عن السـلوك المثـالي يـزداد بنقصـان درجـة الحـرارة وزيـادة الضغط، وبقياس الحجم الذي يشغله مول واحد من الغاز بدرجة الصفر المئـوي وضـغوط مختلفـة ثـم تقـدير قيمـة حاصـل ضـرب الضـغط بـالحجم اسـتقرائيا (Extrapolation) إلى قيمة ضغط الصفر، حيث وجد بأن حجم مول واحد مـن الغاز المثالي بدرجة الصفر المئوي وضغط جو واحد مساوياً إلى 22.414 لتر.

عندما يكون الضغط بحدود ضغط جو واحـد أو اقـل ودرجـة الحـرارة لا تقترب من درجة حرارة تسييل الغاز تصبح الانحرافات عن قوانين الغـاز المثـالي مساوية إلى نسب مئوية قليلة جدا. تحت هذا الظـروف يمكـن اسـتخدام معادلـة الحالة والمعادلات ذات العلاقـة بصـورة تقريبيـة لعمـل بعـض الحسـابات بهـذا

الشأن، ويعول $(PV = RT)$على النتائج بهذا الخصوص عند ضغوط أوطأ ودرجات حرارية أعلى.

سنناقش بعض العوامل التي سنرى أنها تعاني حيوداً واضحا في الغازات الحقيقية:

1- معامل الانضغاطية Compressibility factor

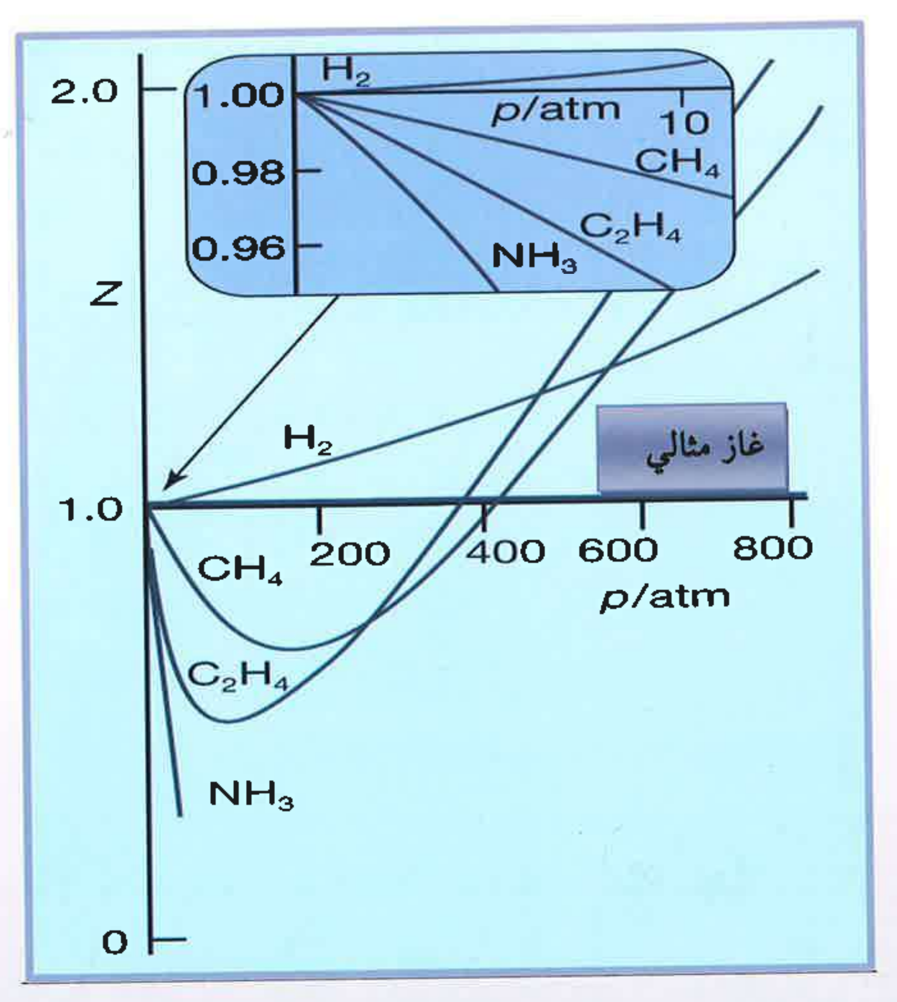
يعرف معامل الانضاطية حسب المعادلة الآتية:

$$Z = PV/nRT \qquad 2-49$$

ويكون هذا العامل مساوياً الى 1 في الغازات المثالية وإن الحيود عن هذا الرقم هو المقياس للانحراف عن التصرف المثالي.

إن الحيود عن الخواص المثالية تحدده درجة الحرارة والضغط. يوضح الشكل 2-13 العلاقة ما بين معامل الانضغاطية والضغط لمجموعة من الغازات ويلاحظ بأن هنالك حيودا عن قيمة (1) لمعامل الانضغاطية وأن هذا الحيود باتجاهين حيث تمثل الخطوط العليا الحيود الايجابي عن القيمة التي يعطيها الغاز المثالي بينما تمثل الخطوط السفلى الحيود السلبي عن ذلك.

إن الحيود الايجابي يعني بأن قوى التنافر ما بين الجزيئات هي الغالبة في حين أن الحيود السلبي يعني بأن هنالك تجاذبا ما بين جزيئات الغاز.

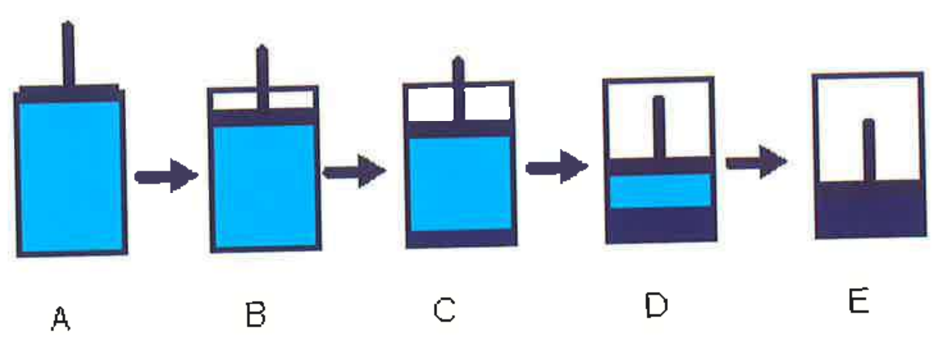


شكل 2-13 علاقة معامل الانضغاطية بالضغط لمجموعة من الغازات في درجة حرارة الصفر المئوي

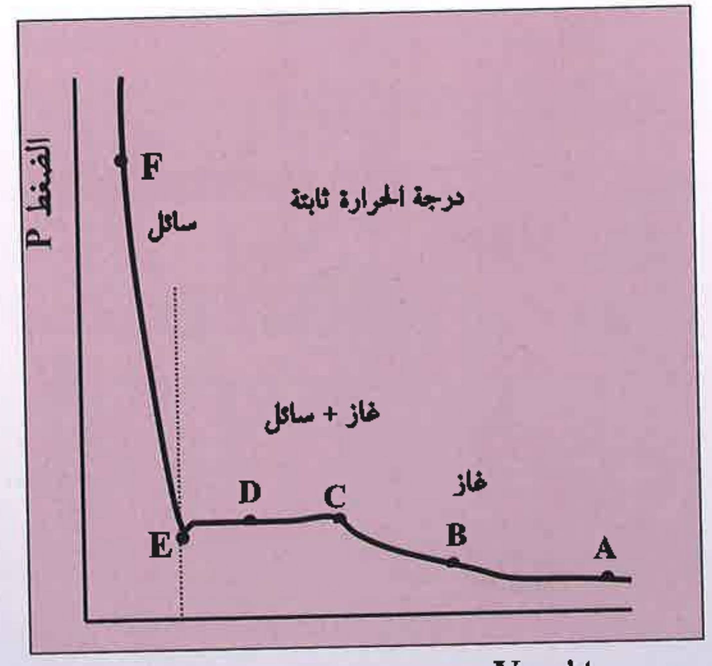
2- الدرجة الحرجة: Critical Point

يمكن ان تسيل الغازات عند زيادة الضغط وبدون ان نخفض درجة الحرارة. المخطط الموضح في الشكل 2-14 يبين تسييل الغاز عند درجة حرارية

ثابتة حيث يقل حجم الغاز كلما ازداد الضغط حتى يتحول كل او جزء من الغاز الى الحالة السائلة. الشكل 2-15 يبين العلاقة مابين ضغط الغاز وحجمه وبثبوت درجة الحرارة ويسمى مخطط التماثل الحراري لتسييل الغازات.



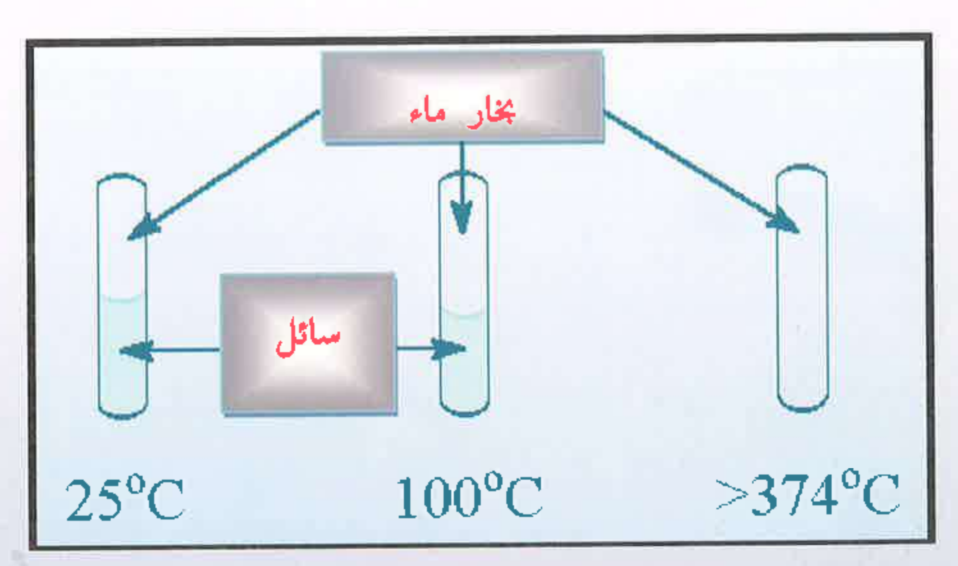
الشكل 2-14 تسييل الغاز عند درجة حرارية ثابتة



شكل 2-15 مخطط التماثل الحراري لتسييل الغازات

يمكن، كذلك، تسيل الغازات عند زيادة الضغط وتخفيض درجة الحرارة ويمكن تسييل بعض الغازات مثل ثاني أوكسيد الكاربون في درجة حرارة الغرفة عند زيادة الضغط ولكن عند وصول درجة الحرارة إلى 304.16 كلفن لا يمكن تسيل الغاز مهما كان الضغط المسلط عليه.

تسمى هذه الدرجة بدرجة الحرارة الحرجة (Critical Temperature). تعرف درجة الحرارة الحرجة بأنها الدرجة الحرارية التي لا يمكن فوقها تحويل البخار الى سائل مهما كان الضغط المسلط على ذلك الغاز (في بعض الأحيان يمكن ان يتحول الى صلب عند استخدام ضغط كاف ولكن لا يتحول الى سائل). الشكل 2-16 يوضح أنبوبة اختبار تحتوي على الماء عند درجات حرارية مختلفة، ويتضح من الشكل ان الأنبوبة التي تكون درجة حرارتها 374م°، وهي أعلى من الدرجة الحرارية الحرجة لا يوجد سائل الماء وانما يوجد بخار الماء فقط.



شكل 2-16 نماذج من الماء عند درجات حرارية مختلفة

الجدول 2- 5 يبين الدرجة الحرارية الحرجة لبعض المواد.

جدول 2-5 درجات الحرارة الحرجة لبعض المواد

المادة	درجة الحرارة الحرجة (°C)
NH_3	132
O_2	-119
CO_2	31.2
H_2O	374

إن الضغط الحرج Critical Pressure يمثل الضغط البخاري للمادة عند الدرجة الحرارية الحرجة. الجدول 2-6 يبين الضغط الحرج لبعض المواد المعروفة عند الدرجة الحرارية الحرجة.

جدول 2-6 الضغط الحرج لبعض المواد

المادة	الضغط الحرج (atm)
NH_3	111.5
O_2	49.7
CO_2	73.0
H_2O	217.7

في الاشكال التي تعبر عن العلاقات الثرموديناميكية لمادة معينة يستخدم مصطلح النقطة الحرجة Critical point، وتعرف النقطة الحرجة بأنها النقطة التي تكون فيها المادة عند الدرجة الحرارية الحرجة والضغط الحرج.

الحجم المولاري الحرج Critical molar volume لا يساوي حجم مول واحد من المادة عند الدرجة الحرارية الحرجة والضغط الحرج.

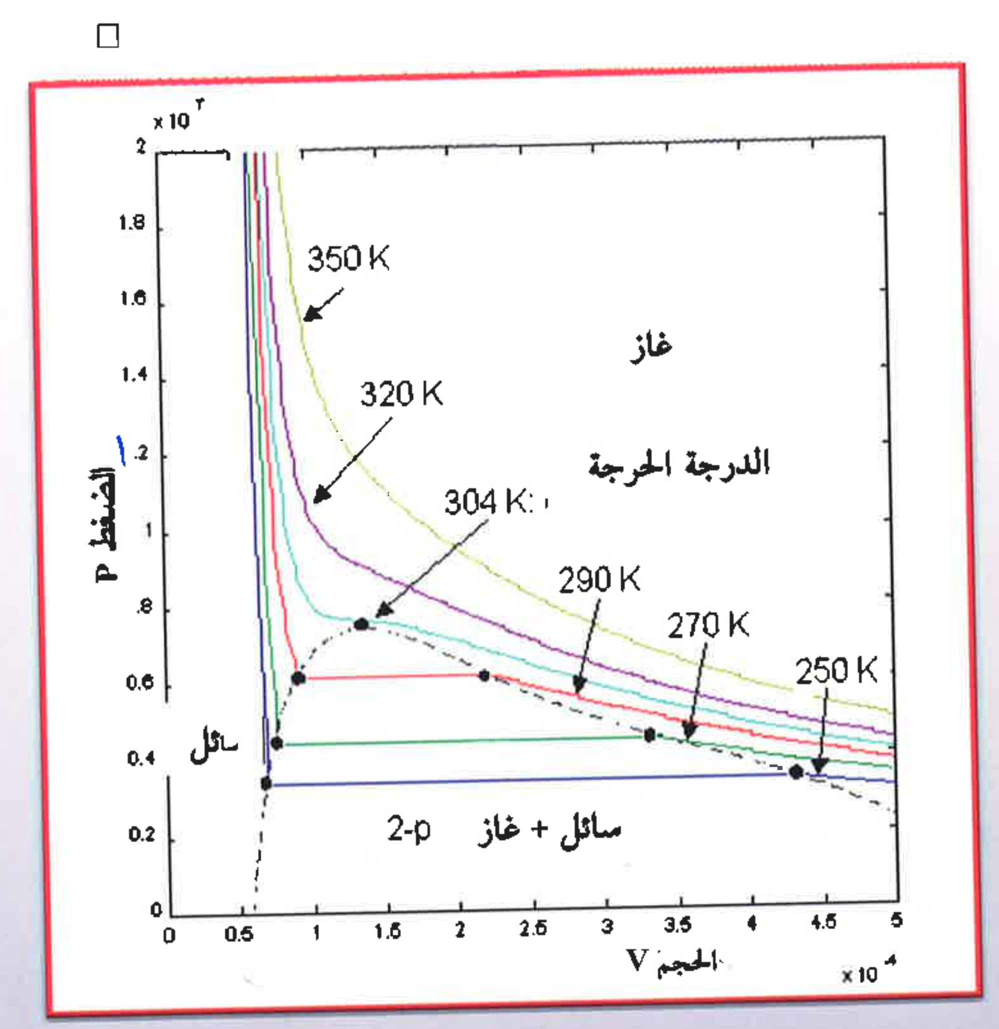
يوضح الشكل 2-17 التماثل الحراري (ثبوت درجة الحرارة) لنموذج غاز

حقيقي. يلاحظ بان النقطة الحرجة هي نقطة انقـلاب وعليـة فـإن معادلـة تغـير الضغط الى الحجم بثبوت درجة الحرارة تكون على الشكل الآتي:

$$(\partial P | \partial V)_T = 0 \qquad 2-50$$

$$(\partial P^2 | \partial V^2)_T = 0 \qquad 2-51$$

□



شكل 2–17 التماثل الحراري لنموذج غاز حقيقي(CO_2)

2-13 الشذوذ عن القانون العام للغازات وتأثير قوى التجاذب والتنافر

Deviation from the general law of gases and the effect of attractive and repulsive forces

اشتقت قوانين الغاز المثالي من النظرية الحركية استناداً إلى نقطتين مهمتين: الأولى إهمال حجم الجزيئات بالمقارنة مع حجم الغاز الكلي، والثانية عدم تجاذب الجزيئات مع بعضها البعض. ولأن كلتا النقطتين لا يمكن تطبيقهما على الغازات الحقيقية لذا تظهر انحرافا عن السلوك المثالي، وبالإمكان اختزال حجم الغاز بواسطة زيادة الضغط والتبريد حتى يتم تسييله ثم يتصلب في النهاية. ففي الحالة الصلبة هنالك مقاومة ملحوظة لأية محاولة أخرى في الانضغاط، ومن الواضح أن جزيئات الغاز لها حجم يمكن تقديره ومن المحتمل أن يكون بنفس درجة الحجم المحتل لجزيئات معينة في الحالة الصلبة.

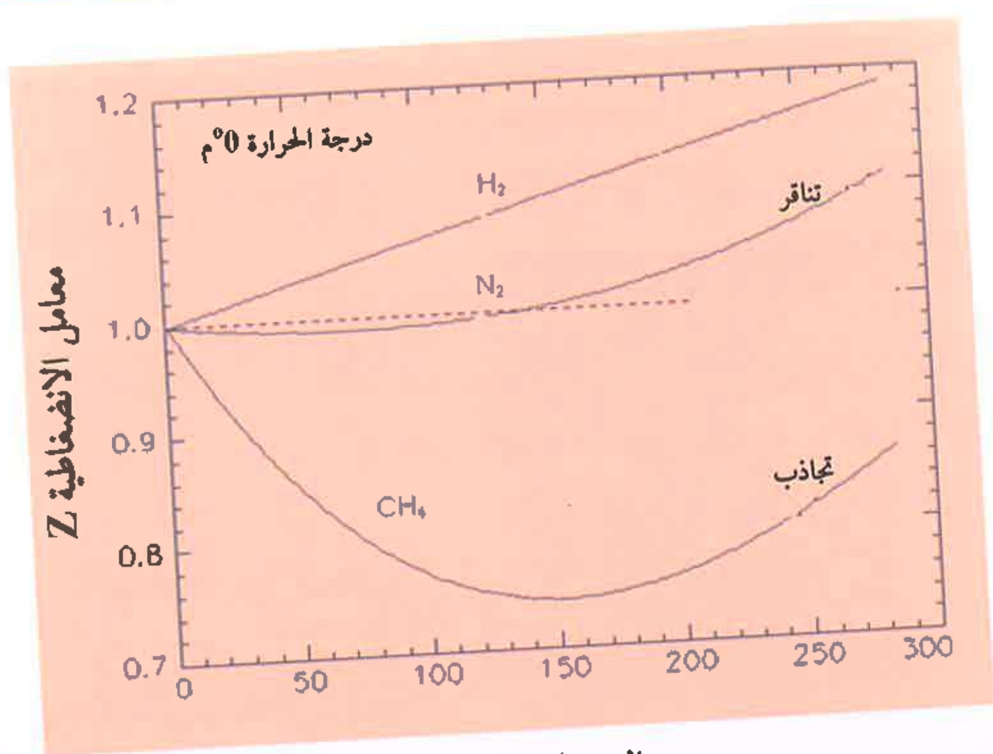
إذا كانت جزيئات الغاز لا تجذب بعضها البعض فإن تسييل الغازات يصبح مستحيلا، ولكن في الحقيقة يمكن لأي غاز أن يتحول إلى سائل باستخدام درجات الحرارة الواطئة والضغوط العالية.

إن إحدى الخواص الجوهرية للسائل هي التلاصق أو التماسك والتي تعزي إلى التجاذب بين الجزيئات. إن ظاهرة التجاذب الجزيئي واضحة جلية في الغاز كما هو الحال في السائل، وهناك دليل مباشر على وجود التجاذب حصل عليه العالمان جول وتومسون سنة 1852م عندما امرر تياراً من الغاز بضغط ثابت خلال أنبوب يحتوي على سداد مسامي (Porous plug) من الحرير أو القطن الماص، إذ لوحظ بأن الغاز المنبثق من السداد بصورة عامة يكون ابرد من الغاز الداخل للأنبوب.

إن تغير درجة الحرارة المعروفة بتأثير جول وثومسون (Joule and

Thomson effect) هـو السـبب بنقصـان السـرعة ومـن ثـم الطاقـة الحركيـة للجزيئات، ويحصل هذا لأن الطاقة يجب أن تفقد للتغلب علـى قـوى التجـاذب الجزيئية عندما يتمدد الغاز خلال مروره عبر السداد المسامي، هـذا وفضـلا عـن تجاذب الجزيئات مع بعضـها الـبعض يجـب أن تكـون هنالـك قـوى تنـافر بـين الجزيئات وهذا واضح من وجود قطر تصادم معرف ويمثـل هـذا القطـر بوجـود المسافة التي بها تصبح قوى التنافر كبيرة بحيث ينعكس اتجاه حركة الجزيئات، أي من نحو بعضها البعض ثم تتجه بعيدا عن بعضها البعض. تنخفض قوى التنـافر بسرعة عالية جدا عند زيادة البعد بين الجزيئات وأسرع بكثير من انخفاض قـوى التجاذب. ونتيجة لهذا يتكون تجاذب بين جـزيئين عنـدما تكـون المسـافة بينهمـا مسافة معينة وتتنافر عندما تكونان قريبتين جدا من بعضهما البعض.

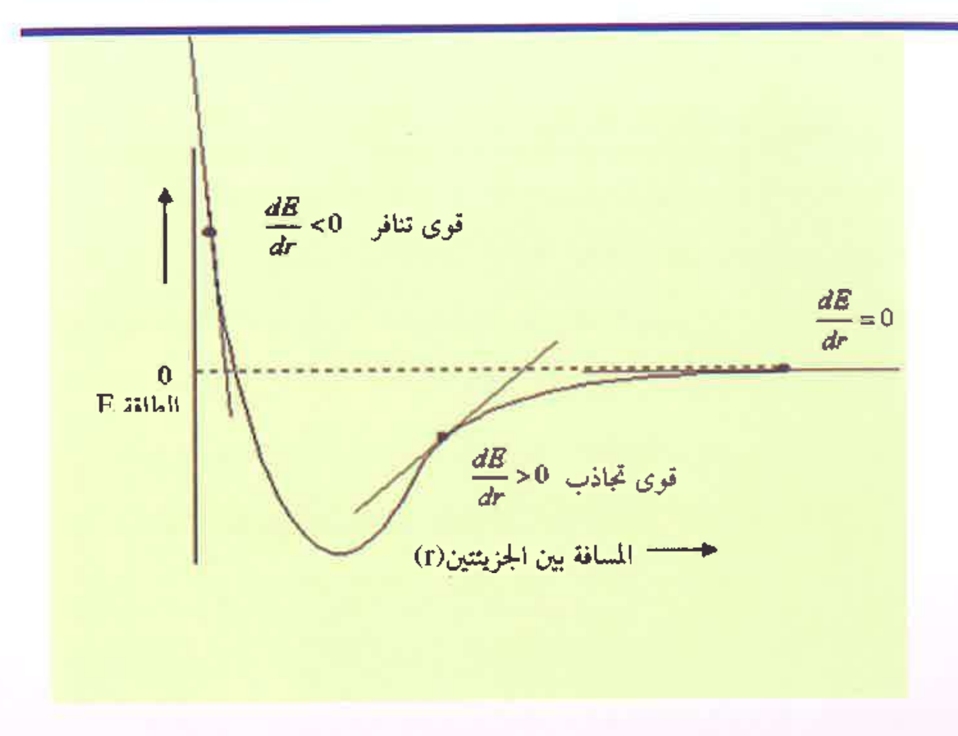
الشكل 2-18 يوضح ان قوى التجاذب والتنافر تساوي صفر عندما يكون معامل الانضغاطية مساويا الى 1 (حالة الغاز المثالي كما تم توضـيحه سـابقا). ان ارتفاع قيمة معامل الانضغاطية مع ازدياد الضغط إلى اكثر من 1 لبعض الغازات يعـني زيـادة قـوى التنـافر مـابين الجزيئـات وهـذا مـا يوضـحه تصـرف غـاز الهيدروجين. على العكس من ذلك هنالك غازات أخرى مثل غاز الميثان حيـث ان معامل الانضغاطية يكون اقل من 1 عند زيادة الضغط ولحد 150 جو، وهـذا يعني بان جزيئاتها تنجذب إلى بعضها البعض. نلاحظ ان غاز الـنتروجين يمتلـك الخاصيتين ولكن عند ضغوط مختلفة، حيـث تنجـذب جزيئـات الـنتروجين مـع بعضها البعض كلما تم زيادة الضغط ولغاية 140 جو، وبعدها تبدأ بالتنـافر بعـد ان تتقاطع مع خط الغاز المثالي عند ضغط 140 جو.



الضغط P

الشكل 2-18 تاثير قيمة معامل الانضغاطية على قوى التجاذب والتنافر

تتمثل القوى بين الجزيئات (أو الذرات) عادة بدلاله مخطط الطاقة الكامنة (الشكل 2-19) الذي يمثل رسما بيانيا بين الطاقة الكامنة المشتركة لجزيئين من الغاز كدالة للمسافة بينهما.



شكل 2- 19 مخطط الطاقة الكامنة لجزيئتين من الغاز

يمثل المنحنى العلوي في الشكل 2-19 منحنى التنافر، ولكي تجذب الجزيئتان قريبا من بعضهما البعض يجب أن يبذل شغل (Work) مضاداً لقوة التنافر ولذلك تزداد الطاقة الكامنة للنظام عند مسافة معينة يرتفع المنحنى بحدة مبينا أن هناك زيادة سريعة بطاقة التنافر. أما تأثير التجاذب على الطاقة الكامنة فمبين بالمنحنى المنقط فبسبب ازدياد قوة التجاذب تزداد الطاقة الكامنة- ولكن بالسالب- كلما اقتربت الجزيئتان من بعضهما البعض. ويتبين من شكل المنحنيات أن زيادة قوى التجاذب يكون اقل سرعة مع اقتراب الجزيئات مع بعضهما البعض من زيادة قوى التنافر. الطاقة الكامنة المشتركة النهائية للجزيئات موضحة بالمنحنى غير المنقط في الشكل 2-19 وتمثل مجموع قوى التنافر

والتجاذب. تتغير التفصيلات الكمية لهذا المنحنى من جزيئات إلى أخرى ولكن الهيئة أو الشكل العام للمنحنى متساوية وبصورة عامة.

عند المسافات الكبيرة نسبياً تكون قيمة الطاقة الكامنة سالبة لذا يصبح تأثير التجاذب هو السائد. تزداد في البدء طاقة التجاذب النهائية عند اقتراب الجزئيين من بعضهما البعض ومن ثم عند مسافات جزيئية بينية اقرب من اقل ما في المنحنى يصبح تأثير التنافر واضحا وتبدأ طاقة التجاذب النهائية بالنقصان مع نقصان المسافة بين الجزيئين. في النهاية عند مسافات جزيئية بينية صغيرة يلاحظ ازدياد الطاقة الكامنة النهائية بسرعة وتصبح قيمتها موجبة وهذا معناه أن قوى التنافر تكون هي المهيمنة.

عندما تصل المسافة بين الجزيئين بحيث تصبح الطاقة الكامنة مساوية إلى صفر، تتوازن قوى التنافر والتجاذب عندئذ تدعى هذه المسافة بقطر التصادم (Collision diameter).

2-14 معاملات القوة Virial Coefficients

الشكل2-17 يوضح التماثل الحراري التجريبي لثاني أوكسيد الكاربون. عند الحجوم المولارية الكبيرة وفي درجات الحرارة العالية فإن التماثل الحراري (Isothermal) للغاز الحقيقي (أو يسمى خط التحارر) لا يختلف كثيراً عن التماثل الحراري للغاز المثالي.

إن الاختلافات الصغيرة تشير إلى أن الغاز المثالي هو الحد الأول من شكل التعبير الرياضي للمعادلة:

$$PV_m = RT\,(1 + B'P + C'P^2 + \cdots\cdots\cdots) \qquad 2-52$$

إن مثل هذه التعابير المبسطة كثيراً ما يتم استخدامها في الكيمياء الفيزيائية لتجنب التعقيد في الحسابات الرياضية حيث يتم اخذ الحد الأول فقط وإهمال الحدود الأخرى ومنها معادلة الغاز المثالي حيث يؤخذ فقط من المعادلة 2-52 الحد الأول لتصبح $PV_m = RT$ مع إهمال لكل الحدود الأخرى.

إن الصيغة الأكثر استخداما هي:

$$PV_m = RT\left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \cdots\cdots\cdots\right) \qquad 2-53$$

إن التعبيرين الرياضيين بالمعادلتين 2-52و 2-53هما صيغتين من معادلة الحالة للقوة Virial Equation State (أن كلمة Virial كلمة لاتينية تعني القوة) المعاملان B، C واللذان يعتمدان على درجة الحرارة هما معاملان القوة الثانية والثالثة علماً بأن معامل القوة الأول يساوي واحد. إن معامل القوة الثالث اقل أهمية من معامل القوة الثاني حيث ان:

$$C/V_m^2 \ll B/V_m \qquad 2-54$$

وهكذا بالنسبة إلى معاملات القوة الأخرى مثل D , E , F.......الخ.

الجدول 2-7 يبين قيم المعامل الثاني للقوة لمجموعة من الغازات المعروفة بدرجتين حراريتين مختلفتين.

جدول 2-7 قيم المعامل الثاني لقوة لبعض الغازات

الغاز	درجة الحرارة 273k	درجة الحرارة 600k
Ar	-21.7	11.9
CO_2	-149.7	-12.4
N_2	-10.5	21.7
Xe	-19.6	-153.7

يمكن استخدام معادلة القوة لتوضيح نقطة مهمة وهي أنه بالرغم من أن

معادلة الحالة للغاز الحقيقي يمكن أن تتطابق مع معادلة الغاز المثالي عندما تقترب قيمة الضغط من الصفر $(P \to 0)$ فإنه ليس من الضروري أن تقترب جميع خواص الغاز الحقيقي من خواص الغاز المثالي عند نفس الشروط $(P \to 0)$.

على سبيل المثال إن قيمة $\frac{dz}{dp}$ هي قيمة الميل عندما نرسم معامل الانضغاطية مقابل الضغط فإنه يساوي صفر بالنسبة للغاز المثالي (لأن قيمة Z تساوي 1 عند جميع الضغوط) ولكن للغاز الحقيقي فإنها تساوي:

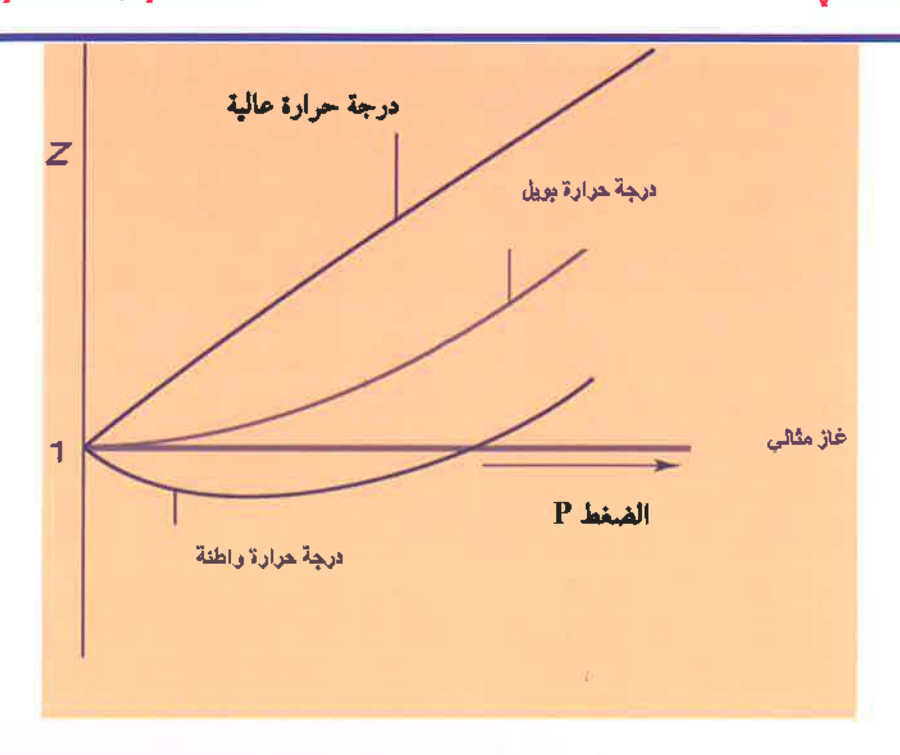
$$\frac{dz}{dp} = \overline{B} + 2pc + ... \qquad 2-55$$

وبالتالي فإن

$$\frac{dz}{dp} = \overline{B}(P \to 0). \qquad 2-56$$

إن قيمة $\overline{B}$ في المعادلة 2-56 ليس من الضروري أن تساوي صفر ومن ثم فإن قيمة الميل قد لا تساوي صفرا. لأن جميع خواص الغازات تعتمد على مثل هذه الاشتقاقات فإن خواص الغازات الحقيقية لا تتطابق مع خواص الغازات المثالية عند الضغوط الواطئة.

عندما نتفحص الشكل 2-20 نرى أنه بسبب اعتماد معاملات القوه على درجة الحرارة فيجب أن تكون هنالك درجة حرارة تكون عندها قيمة Z تقترب من القيمة واحد $(Z \to 1)$ وبميل مقداره صفر عند الضغوط الواطئة إن درجة الحرارة هذه والتي عندها تتطابق خواص الغاز الحقيقي مع الغاز المثالي عندما تقترب فيه الضغوط من الصفر $(P \to 0)$ تسمى درجة حرارة بويل T_B (Boyle Temperature).



شكل 2-20 تغير معامل الانضغاطية مع ضغط الغاز عند درجات حرارية مختلفة

بناءاً على ما ذكر في أعلاه فإن قيمة B في المعادلة 2-53 تساوي صفر لتصبح المعادلة $PV_m = RT$ وكذلك في المعادلة 2-56 وبذلك فإن قيمة $\frac{dz}{dp}$ ستساوي صفرا أيضاً. الجدول 2-8 يوضح قيم T_B لبعض الغازات المعروفة.

جدول 2-8 الثوابت الحرجة لبعض الغازات

T_B/K	Z_c	T_c/K	V_c/Cm^3mol^{-1}	P_c/atm	الغاز
411.5	0.272	150.7	75.3	48.0	Ar
714.8	0.274	304.2	94.0	72.9	CO_2
22.64	0.305	5.2	57.8	2.26	He
405.9	0.308	154.8	78.0	50.14	O_2

2-15 التكثيف: Condensation

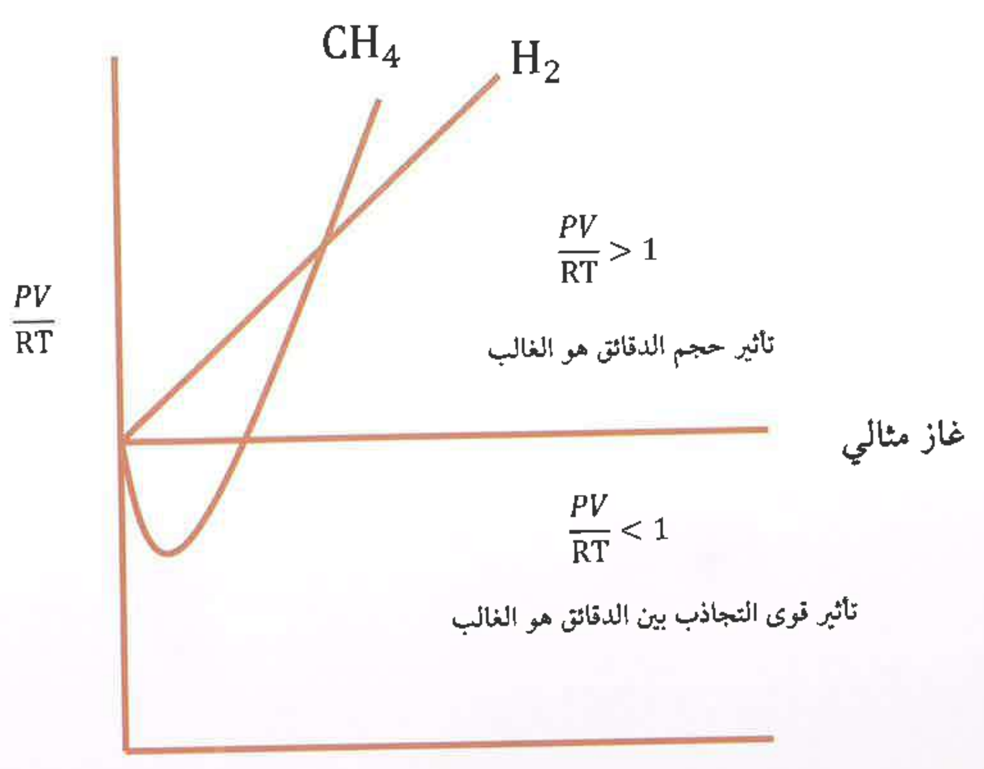
إذا قمنا بضغط الغاز في النقطة A من الشكل 2-15 بثبوت درجة الحـرارة وذلك بكبس الغاز سيرتفع ضغط الغاز خاضعاً وبصورة تقريبية إلى قانون بويل. سيحيد تصرف الغاز بصورة كبيرة عن القانون عندما يـتم تقلـيص الغـاز إلى B. عند النقطة C حيث يكون ضغط غاز CO_2 (كما في الشـكل 2-15) حـوالي 60 جو يشذ الغاز كلياً عن خواص الغـاز المثـالي حيـث ينـزل المكـبس إلى الأسـفل بدون زيادة بالضغط. تمثل هذه الحالة بالخط الأفقي CDE حيث نلاحظ هنالـك اختزالاً كبيراً بالحجم مع بقاء الضغط ثابتاً. عند اختزال الحجم مـن C إلى D إلى E فإن كمية السائل المتكونة ستزداد وسوف لن تبق أية مقاومـة للمكـبس حيـث أن الغاز قد استجاب لعملية التكثيف.

إن الضغط عند الخط CDE حيث يكون السائل والبخـار في حالـة اتـزان يسمى بالضغط البخاري Vapor pressure. عند النقطة E يكون الغاز قد تحول كلياً إلى سائل وإن موقع المكبس سيكون فوق سطح السائل. هـذا يعـني بـأن أي اختزال بالحجم بعد النقطة E سيتطلب منا ضغطاً عالياً جداً حيـث نلاحـظ مـن الشكل أن الاختزال البسيط للحجم من E إلى F يتطلب ضغطاً عالياً جداً، وهذا ما يفسر صعوبة انضغاط السوائل.

2-16 معادلة فان درفالز The van der Waal's Equation

لاحظ الفيزيائي الألـماني جوهـانز وايـدرك فـان درفـالز (1837-1923م) ضرورة إدخال متغيرين على معادلة الغاز المثالي لكـي نسـتطيع أن نفسـر حالـة تسييل الغازات (لكي يصبح الغاز حقيقيا).

لقد ذكرنا سابقاً بأن قيمة $\frac{PV}{RT}$ تساوي واحدا للغاز المثالي وكما موضحة بالشكل 2-21



شكل 2-21 تأثير حجم الدقائق وقوى التجاذب

وجد عملياً أن هذه القيمة (قيمة $\frac{PV}{RT}$) تكون أقل من واحد لبعض الغازات عند الضغوط العالية. فسرت هذه الحالة بسبب التجاذب بين دقائق الغاز، في حين وجد بأن القيمة تكون اكبر من واحد عند الضغوط العالية لغازات أخرى وقد فسرت هذه الحالة بسبب حجم دقائق الغاز.

عندما تأخذ بنظر الاعتبار قوى التجاذب بين دقائق الغاز وكـذلك حجـم كل دقيقة من دقائق الغاز (تم إهمالها حسب فرضيات النظرية الحركية للغازات)، نرى بأنه من الضروري إجراء التصـحيحات، الـتي وجـدها فـإن درفـالز، يمكـن معادلة الغاز المثالي لكي نصل إلى معادلة الغاز الحقيقي Real gas equation.

1- تصحيح الضغط Correction of Pressure

بينت إحدى فرضيات النظريـة الحركيـة للغـازات عـدم وجـود أي قـوى تجاذب بين دقائق الغاز. إن هذا الافتراض غير دقيق حيـث أنـه بـالرغم مـن أن القوى الرابطة بين هذه الدقائق Intermolecular اصغر جداً بالمقارنة مع القـوى البينية Intramolecular. لهذه الدقائق (قـوى التنـافر أيضـاً هـي قـوى) ولكنهـا مؤثرة وفعالة عند تسييل الغازات. إن وجـود هـذه القـوى يعـني أن جـزءاً مـن الضغط المحسوب للغاز المثالي لم يأخذ بنظر الاعتبار وهو الضغط اللازم لغـرض التغلب على هذه القوى، وعليه يجب أن نجري تصحيحاً للضغط وذلك بإضـافة حد معين إلى الضـغط الملحـوظ Observed pressure وهـذا الحـد يسـاوي قـوة التغلب على قوى التجاذب بين الجزئيات حيث أن:

ضغط الغاز المثالي = الضغط الملحوظ + قيمة التغلب على قوى التجاذب بين الدقائق

$$P = P_{obs} + \frac{an^2}{V^2} \qquad 2-57$$

إن قوى التجاذب بين الدقائق تتناسب تناسـباً عكسـياً مـع الأس السـابع لمسافات الفصل بين الجزيئات (بالنسبة للجزيئات غير القطبية) وتتناسـب طردياً

مع مربع كثافة جزيئات الغاز. إن كثافة جزيئات الغاز تتناسب طردياً مع كمية الغاز (n) وعكسياً مع حجم الغاز V.

إن مربع الكثافة يتناسب مع $\frac{n^2}{V^2}$ وعليه اقترح فان درفالز إضافة الحد ($\frac{an^2}{V^2}$) إلى ضغط الغاز المثالي لإجراء التصحيح اللازم. وبذلك يكون ضغط الغاز الحقيقي كما في المعادلة 2-57.

2- تصحيح الحجم: Volume Correction

افترضت النظرية الحركية للغازات إهمال حجم دقائق الغاز، حيث افترضت بأنها لا تشغل أي حجم في الفراغ. بالرغم من أن دقائق الغاز متناهية في الصغر وهي صغيرة جداً عند مقارنتها بالحجم الكلي للغاز ولكن حجمها بالحقيقة لا تساوي صفراً إطلاقا.

إذا كان V يمثل حجم الغاز المثالي الذي فيه يتحرك الغاز ضمن الوعاء، فإن حجم الغاز الملحوظ Observed Volume والذي يمثل حجم الوعاء يجب أن يختزل بحد معين، ويسمى الحجم المشارك Covolume ويرمز له بالحرف (b).

يساوي b تقريباً أربعة أضعاف الحجم المشغول من قبل الغاز وقيمته تتناسب طردياً مع كمية الغاز (n) وعليه فإن التصحيح سيكون الشكل الآتي:

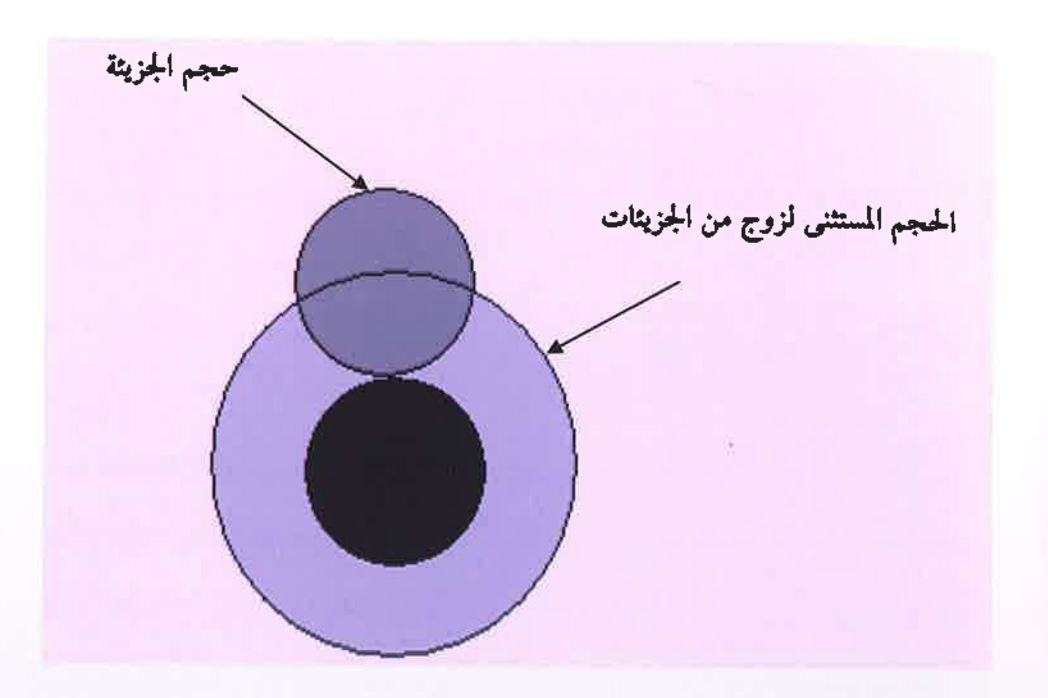
$$V = V_{obs} - nb \qquad 2-58$$

يسمى كذلك الحجم المستثنى excluded volume، وهو الحجم الذي لا تستطيع الجزيئات التحرك ضمنه، والشكل 2- 22 يوضح معنى هذا الحجم. وبذلك فإن معادلة فان درفالز للغاز الحقيقي ستأخذ الشكل الآتي:

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \qquad 2-59$$

ولمول واحد من الغاز ستكون:

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \qquad 2-60$$



شكل 2-22 حجم الجزيئة والحجم المستثنى

وإن قيمة الضغط ستكون:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \qquad 2-61$$

حيث أن a , b هما ثابتان ويوضح الجدول 2-9 قيماً مختلفة لهذين الثابتين لغازات مختلفة معروفة علماً بأن القيم المذكورة لهما هي قيم تجريبية.

جدول 2-9 قيم ثوابت فان درفالز لبعض الغازات

الغاز	(a) لتر^2 (دسم^6) – ضغط جو مول$^{-2}$	(b) لتر (دسم^3) – مول$^{-1}$
الهيدروجين	0.2444	0.02661
النيون	0.2107	0.01709
الهيليوم	0.03412	0.02370
الاركون	1.3450	0.03219
الكربون	2.318	0.03978
الزينون	4.194	0.05105
الاوكسجين	1.360	0.03183
النيتروجين	1.390	0.03913
الكلور	6.493	0.05622
اول اوكسيد الكاربون	1.490	0.0400
ثاني اوكسيد الكاربون	3.592	0.04267
الميثان	2.253	0.04278
كلوريد الهيدروجين	3.80	0.04100
الامونيا	4.170	0.03707
الاثيلين	4.471	0.05714
الاستيلين	4.400	0.0510
الايثان	5.489	0.06380
الماء	5.464	0.03049
ثاني اوكسيد الكبريت	6.700	0.05600
البنزين	18000	0.1154

2-17 الخصائص الأساسية لمعادلة فان درفالز:

The principals feature of van der Wall's Equation

الغازات والسوائل تتواجد سوية عند توازن قوى التماسك والتشتيت.

ثوابت فان درفالز لا تعتمد على درجة الحرارة والضغط ولها قيمة خاصة لكل غاز من الغازات. ان الثابت a خاص بتصحيح الضغط ويمثل قيمة التجاذب بين دقائق الغاز، اما الثابت b فهو خاص بتصحيح الحجم وله ارتباط بحجم جزيئة الغاز، وكما يأتي:

$$P = P_{obs} + \frac{an^2}{V^2}$$

تجاذب

$$V = V_{obs} - nb$$

تنافر

هنالك علاقة ما ين الثوابت الحرجة Critical Constants وثوابت معادلة فان درفالز.

عندما تكون درجة الحرارة اقل من الدرجة الحرجة فإن التماثل الحراري المحسوب يتأرجح ما بين أعلى قيمة وأوطأ قيمة مارا بقيمة صفر. نستنتج من ذلك بأنه بإمكاننا أن نجد الثوابت الحرجة بحساب المشتقات ونجعلها تساوي صفر حيث تكون $T = T_c$:

$$\frac{dP}{dV_m} = -\frac{RT}{(V_m-b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} = 0 \qquad 2-62$$

$$\frac{d^2P}{dV_m^2} = \frac{RT^2}{(V_m-b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} = 0 \qquad 2-63$$

وبحل المعادلتين أعلاه نحصل على:

$$V_c = 3b \qquad P_c = \frac{a}{27b^2} \qquad T_c = \frac{8a}{27\,Rb}$$

ومن الثوابت أعلاه بامكاننا حساب Z_c

$$Z_c = \frac{P_cV_c}{RT_c} = \frac{3}{8} \qquad 2-64$$

2-18 معادلات الحالة الأخرى: Other Equations of State

هنالـك معـادلات أخـرى للحالـة ويكثـر اسـتخدامها ومـن أشـهر هـذه المعادلات:

1- معادلة بيرثلوث Bertheot Equation:

قام العـالم دانيـال بيرتلـوت Bertheot Daniel (1865– 1927) بتطـوير المعادلة الآتية:

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2 T}\right)(V_m - b) = RT \qquad 2-65$$

2- معادلة دايتي راسا Dieterici Equation:

قام العالم دايتي راسا عام 1899 بتقديم هذه المعادلة:

$$(Pe^{-\frac{a}{V_mRT}})(V_m - B) = RT \qquad 2-66$$

حيث أن الثوابت a , b هي لا تساوي بالضرورة ثوابت معادلة فان درفالز

3- معادلة كامبيرلينك ادينسي Kamerlingh Onnes Equation:

معادلة كامبيرلينك ادينسي هي احد معادلات القوة Virial Equation وهي معادلة قام باقتراحها العالم كامبيرلينك ادينسي عام 1901 وهي كالآتي:

$$PV = A + BP + CP^2 + DP^3 + \cdots\cdots\cdots \qquad 2-67$$

المعاملات B و C و D تسمى معاملات القوة الثانية والثالثة والرابعة في حين أن R يمثل معامل القوة الأولى.

4- معادلة بيياتي وبردكمان: Beattie – Bridgenan Equation

هذه المعادلة ايضا من معادلات القوه ثم اقترحها العالمان الامريكيان الاسكندر بياتي وارسكار بردكمان وذلك عام 1927 وهي كالآتي:

$$P = \frac{RT[1-(C/V_mT^3)](V_m+B)}{V_m^2} - \frac{A}{V_m^2} \qquad 2-68$$

حيث أن:

$$A = A_\circ \left(1 - \frac{a}{V_m}\right) \qquad 2-69$$

$$B = B_\circ \left(1 - \frac{b}{V_m}\right) \qquad 2-70$$

وإن a و b و $A_\circ$ و $B_\circ$ و $C_\circ$ ثوابت محددة تجريبيا والجدول 2-10 يوضح قيم الثوابت الخمسة في هذه المعادلة إضافة إلى قيمة ثابت الغاز R حيث أنها تساوي $18.145 Jk^{-1}mol^{-1}$.

جدول 2-10 الثوابت المستخدمة في معادلة بياتي وبردكمان حيث

$R = 8.3145 Jk^{-1}mol^{-1}$

C	b	B_0	a	A_0	الغاز
$10m^3k^3mol^{-1}$	$10^{-6}m^3mol^{-1}$	$10^{-6}m^3mol^{-1}$	$10^{-6}m^3mol^{-1}$	$Patm^6mol^{-2}$	
0.0045	0.0	14.00	39.84	0.00219	He
0.101	0.0	20.60	21.96	0.02153	Ne
5.99	0.0	39.31	23.28	0.13078	Ar
0.0504	-43.59	20.96	-5.06	0.02001	H_2
4.20	-6.91	50.46	26.17	0.1362	N_2
4.80	4.208	46.24	25.62	0.1511	O_2
66.00	72.35	104.76	71.32	0.5728	CO_2
12.83	-15.87	55.87	18.55	0.23071	CH_4
33.33	119.54	454.46	124.26	3.1692	$(C_2H_5)_2O$

امثلة الفصل الثاني

مثال 2–1: قارن بين الجذر التربيعي لمتوسط مربع السـرعة لجزيئـات الـنتروجين وذرات الهيليوم عند 298 كلفن.

بالنسبة للنتروجين:

$$rms = \sqrt{\frac{3(8.314)(298)}{0.028}}$$
$$= 515 \text{ m/s}$$

اما بالنسبة للهيليوم:

$$rms = \sqrt{\frac{3(8.314)(298)}{0.004}}$$
$$= 1363 \text{ m/s}$$

مثال 2–2: اذا علمت ان الجذر التربيعي لمتوسط مربع سرعة جزيئات النتروجين يساوي 515 م ثا$^{-1}$ عند 298 كلفن. احسب قـيم السـرع الأخـرى عند نفس الظروف باستخدام نسب السرع الى بعضها.

$$\frac{\overline{C}}{rms} = \frac{0.92}{1}$$
$$\overline{C} = 0.92\, rms$$
$$= 0.92 \times 515$$
$$= 473.8\, m s^{-1}$$

$$\frac{\alpha}{rms} = \frac{0.82}{1}$$

$$\bar{C} = 0.82\, rms$$

$$= 0.82 \times 515$$

$$= 422.3\ m\, s^{-1}$$

مثال: 2-3 احسب النسبة $\frac{\bar{C}}{rms}$ لجزيئات الغاز السبعة المبينة في الجدول:

Molecule	1	2	3	4	5	6	7
Speed / m s^{-1}	370	400	380	420	300	440	480

$$\bar{C} = (370 + 400 + 380 + 420 + 300 + 440 + 480) / 7 = 398\ m\ s^{-1}$$

$$rms = (370^2 + 400^2 + 380^2 + 420^2 + 300^2 + 440^2 + 480^2) / 7$$

$$= 402\ m\ s^{-1}$$

$$\bar{C} / rms = 398 / 402 = 0.99$$

مثال 2-4: احسب نسبة سرعة تدفق غاز الهيليوم إلى سرعة تدفق غاز ثاني اوكسيد الكبريت عند نفس الدرجة الحرارية والضغط.

$$\frac{R_{He}}{R_{SO_2}} = \sqrt{\frac{M_{SO_2}}{M_{He}}}$$

$$= \sqrt{\frac{64.1}{4.0}}$$

$$= \sqrt{16} = 4 \therefore R_{He} = 4R_{SO_2}$$

مثال 2- 5: يتدفق غاز الهيدروجين خلال ثقب صغير بمقدار 5.2 مرة أسرع من غاز مجهول بنفس الحجم ومن خلال نفس الثقب عند نفس الدرجة الحرارية والضغط. احسب الوزن الجزيئي للغاز المجهول.

$$\frac{R_{H_2}}{R_x} = \sqrt{\frac{M_x}{M_{H_2}}}$$

$$5.2 = \sqrt{\frac{M_x}{2.0}}$$

$$27 = \frac{M_x}{2.0}$$

$$M_x = 27 \times 2 = 54 \text{ g/mol}$$

مثال 2-6: جد قيمة $\frac{C_1}{C_2}$ و $\frac{Z_1}{Z_2}$ لغاز مثالي عند

أ- تضاعف درجة حرارته عند ثبوت الضغط.

ب- تضاعف الضغط عند ثبوت درجة الحرارة.

لإيجاد قيمة $\frac{C_1}{C_2}$

أ $\frac{C_1}{C_2} = \frac{1}{2^{1/2}} = 0.7$

ب $\frac{C_1}{C_2} = \frac{1}{1} = 1$

ولإيجاد قيمة $\frac{Z_1}{Z_2}$

أ $\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{2^{1/2}}{1} = 1.41$

ب $\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{1}{2} = 0.5$

مثال 2-7: جد قيمة متوسط المسار الحر وقطر التصادم وعدد التصادم لجزيئات غاز الاوكسجين عند درجة حرارة الصفر المئوي وضغط 10 32S/ نيوتن متر$^{-2}$ اذا علمت ان معامل اللزوجة لغاز الاوكسجين يساوي 1.92×10^{-5} نيوتن نانومتر$^{-2}$.

$$\gamma = 0.499P\bar{C} \ \lambda$$

نستخدم الوحدات كما ياتي:

$$P = Kgm^{-3} \qquad \gamma = NSm^{-2}$$

$$\bar{C} = ms^{-1} \qquad \lambda = m$$

وبالتعويض نجد ان:

$$\lambda = 63.4nm$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi N\sigma^2}$$

$$Z = 2N^2\sigma^2\sqrt{\frac{\pi RT}{M}}$$

$$N = \frac{\text{عدد افوكادرو}}{n}$$

$$N = \frac{101325\times10^{-6}\times6.023\times10^{23}}{8.314\times273.15}$$

$$= 2.687\,m^{-3}$$

$$\therefore Z = 9.02\times10^{28}\,Cm^{-2}S^{-1}$$

مثال 2-8: احسب الضغط الذي يسلطه 84غم من غاز الامونيا في وعاء حجمه 5 لتر:

- في حالة كون الغاز مثاليا
- في حالة كون الغاز حقيقيا.

أ-

$$n = 84.0\times\frac{1}{17.0} = 4.94 \text{ mol}$$

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{(4.94)(0.0821)(473)}{5.00}$$

$$P = 38.4 \text{ atm}$$

ب-

$$n = 4.94 \quad a = 4.17 \quad b = 0.0371$$

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \therefore$$

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

$$P = \frac{(4.94)(0.0821)(473)}{5.00 - (4.94)(0.0371)} - \frac{(4.94)^2(4.17)}{(5.00)^2}$$

$$P = \frac{191.8}{4.817} - 4.07 \text{ atm} = (39.8 - 4.1)$$

$$P = 35.7 \text{ atm}$$

نلاحظ ان الفرق يساوي 7.6 ٪ بين ضغط الغاز المثالي وضغط الغاز الحقيقي.

مثال 2-9: 1 مول من غاز ثاني اوكسيد الكاربون عند درجة حرارة 273 كلفن يشغل حجما قدره 22.4 لتر.

أ- احسب ضغط الغاز اذا كان الغاز مثاليا.

ب- احسب ضغط الغاز اذا كان الغاز حقيقيا، علما بان a لغاز ثاني اوكسيد الكاربون يساوي 3.592 لتر^{2} جو مول$^{-2}$ وقيمة الثابت b تساوي 0.04267 لتر مول$^{-1}$.

قارن بين النتيجتين.

أ-

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{(1.00)(0.0821)(273.15)}{22.4}$$

$$P = 1.00 \text{ atm}$$

ب-

$$(P+\frac{a\,n^2}{V^2})(v-nb)=nRT$$

$$P+\frac{(5.592)(1.00)^2}{(22.4)^2}[22.4-(1.00)(0.04267)]$$

$$=(1.00)(0.08206)(273.15)$$

$$P=0.995\ atm$$

نلاحظ ان الفرق بين الضغط في حالة كون الغاز حقيقيا لا يختلف كثيرا عن ضغط الغاز المثالي، ولو ان الضغط في الغاز المثالي اكبر.

مثال 2-10: اعد حسابات المثال 2-9 ولنفس الغاز وبنفس الظروف اذا كان حجم الغاز يساوي 0.2 لتر.ثم بين أسباب اختلاف النتائج عن المثال السابق.

$$P=\frac{nRT}{V}=\frac{(1.00)(0.0821)(273.15)}{0.20}$$

$$P=112\ atm$$

$$P+\frac{(3.592)(1.00)^2}{(0.200)^2}[0.200-(1.00)(0.04267)]$$

$$=(1.00)(0.08206)(273)$$

$$P=52.6\ atm$$

نلاحظ بان ضغط الغاز المثالي اكبر بكثير من ضغط الغـاز الحقيقـي، فهـو يساوي أكثر من ضعف الضغط للغاز الحقيقـي. عنـد المقارنـة بـين النتيجـتين في المثالين 2-7 و2-8 نلاحظ بان الحيود عن خواص الغاز المثالي تزداد كلما كانت جزيئات الغاز اقرب الى بعضها البعض وذلك لازدياد عدد التصـادمات وزيـادة تأثير قوى التجاذب والتنافر بين جزيئات غاز ثاني اوكسيد الكاربون.

الفصل الثالث

CHAPTER THREE

القانون الأول للثرموديناميك

The First Law of Thermodynamics

الفصل الثالث

القانون الأول للثرموديناميك

The First Law of Thermodynamics

الفصل الثالث

القانون الأول للثرموديناميك

The First Law of Thermodynamics

3-1 مقدمة : Introduction

الثرموديناميك (الدينمية الحرارية) Thermodynamics هو فرع من فروع الكيمياء الفيزيائية يهتم بالعلاقات بين الصفات المنظورة (العيانية) Macroscopic properties للأنظمة مثل درجة الحرارة والحجم والضغط، ويعد من التقنيات الأكثر قدرة على تفسير الظواهر الطبيعية ولا ينظر في سرعة تغيير النظام من حالة إلى أخرى أي أنه لا يهتم في تأثيرات عامل الزمن، كما أنه لا يعتمد على خصوصية التركيب الجزيئي للمادة أو على ميكانيكية التوصل على حالة الموازنة التام والنهائية. تم اكتشاف قوانين الثرموديناميك (الدينمية الحرارية) خلال القرن التاسع عشر خلال جهود تجريبية كبيرة قام بها العلماء. هنالك خمسة قوانين للثرموديناميك وهي قانون الصفر والاول والثاني والثالث والرابع ويتم التركيز عادة في جميع المصادر على ثلاثة قوانين وهي القانون الأول والثاني والثالث.

الثرموديناميك مأخوذة من اللغة الاغريقية وهي مشتقة من كلمة therme وتعني حرارة (Heat) و dynamikos وتعني قوة (power).

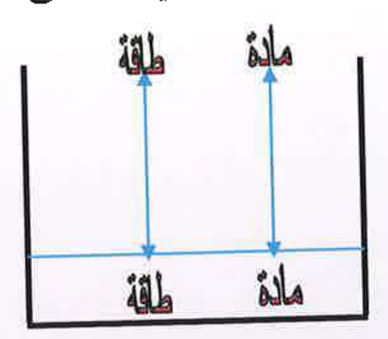
3-2 النظام : System

في مفهوم الكيمياء الفيزيائية، الكون universe يقسم على جزئين، الجزء الأول هو النظام System، والأخر هو المحيط Surrounding. يعرف النظام بأنه

ذلك الجزء من الكون الذي نرغب بدراسته وتكون له حدود معينة كيميائية أو فيزيائية وهي على أشكال مختلفة مثل وعاء التفاعل أو ماكنة أو خلية كهروكيميائية أو خلية بايلوجية أو غيرها. هنالك ثلاثة أنواع من الأنظمة.

3-2-1 النظام المفتوح: Open System

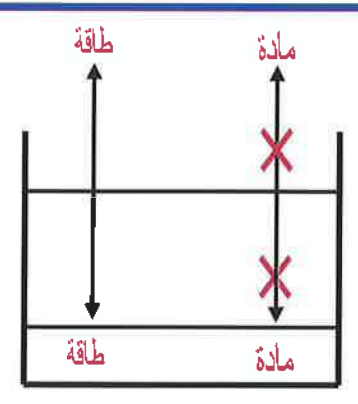
وهو ذلك النوع من الأنظمة الذي يسمح بتبادل الطاقة والمادة بينه وبين المحيط. مثال على ذلك اناء يحوي على سائل حيث أن الحرارة يمكن أن تنتقل من وإلى النظام بسهولة، وكذلك بالإمكان أن يتبادل ما بداخله من مادة بينه وبين المحيط والشكل 3-1 يمثل الشكل التخطيطي لهذا النوع من الأنظمة.



شكل 3-1 نظام مفتوح

3-2-2 النظام المغلق: Closed System

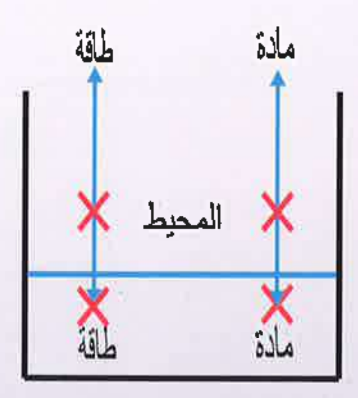
وهو ذلك النوع من الأنظمة الذي يسمح بتبادل الطاقة بينه وبين المحيط ولكن لا يسمح بتبادل المادة ومثال على ذلك أناء مغلق يحتوي على سائل (جدار الإناء من النوع المنفذ للإشعاع الحراري) (Diathermic) حيث أن هذا النوع من الأنظمة يسمح بتبادل الطاقة ولكنه مغلق بحيث لا يمكن نقل المادة إلى المحيط ولا يمكن أن نضيف له مادة من المحيط الشكل 3-2 يمثل الشكل التخطيطي لهذا النوع من الأنظمة.



شكل 3-2 نظام مغلق

3-2-3 النظام المعزول: Isolated System

وهو ذلك النوع من الأنظمة الذي لا يسمح بتبادل الطاقة كما لا يسمح بتبادل المادة بينه وبين المحيط مثال على ذلك قنينة الثرموس المغلقة حيث يكون الحاجز ما بين محتويات القنينة والمحيط من النوع الأديباتي (ثابت الحرارة) adiabatic الشكل 3-3 يمثل الشكل التخطيطي لهذا النوع من الأنظمة.



شكل 3-3 نظام معزول

3-3 الطاقة والحرارة والشغل: Energy, Heat and Work

تعرف طاقة النظام (U)* بأنها الإمكانية أو الاستطاعة على انجاز شغل، في حين أن الشغل (W) يعرف بأنه انتقال الطاقة من نظام ميكانيكي إلى نظام ميكانيكي آخر وبدلالة القوة والإزاحة. تعرف الحرارة (q) بأنها انتقال الطاقة الناتج من الفرق بين درجات الحرارة (T).

نستنتج من التعاريف السابقة بأن هنالك علاقة ما بين المفاهيم الثلاثة وهي الطاقة والحرارة والشغل، كما نفهم بأن الحرارة والشغل هما شكلان من أشكال انتقال الطاقة، أو بعبارة أخرى أن الحرارة والشغل ميكانيكيتان يتم بواسطتهما تبادل الطاقة فيما بينهما وإن انتقال الطاقة من وإلى النظام المكون على شكل حرارة أو شغل.

بالرغم من أوجه التشابه الموجودة مابين الحرارة والشغل، هنالك بعض الاختلافات، طريقة انتقالهما مابين الأنظمة وبين النظام والمحيط وطريقة تحولهما من شكل لآخر والتغير الحاصل في انتظام جزيئات النظام أو المحيط عند الانتقال (سيتم توضيح ذلك لاحقاً إن شاء الله) تنتقل الحرارة بين الأنظمة المختلفة او بين النظام والمحيط عن طريق الاتصال أو الإشعاع في حين يتم انتقال الشغل بصورة ميكانيكية.

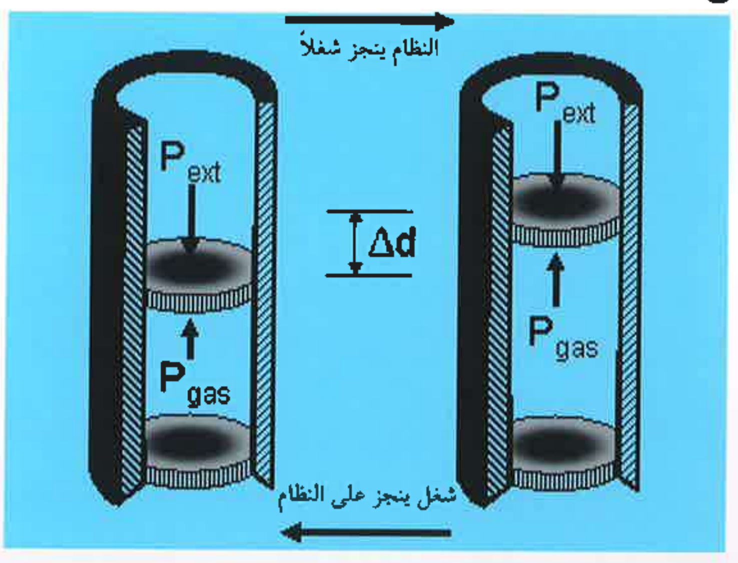
لا يمكن تحويل الحرارة بصورة كلية إلى شغل في حين ان الشغل يتحول إلى حرارة بصورة تامة. ان الحرارة تسبب في زيادة الحركة العشوائية لجزيئات النظام او المحيط عند انتقالها الى النظام او المحيط في حين ان انتقال الشغل يؤدي إلى حصول حركة منتظمة (غير عشوائية) لجزيئات النظام او المحيط الذي ينتقل اليه.

هنالك مفهومان يجب أن نميز بينهما وهما أن يتم انجاز شغل (على) النظام

---

* في بعض المصادر يتم استخدام E للتعبير عن طاقة النظام

أو أن النظام ينجز شغلاً. الحالة الأولى وتشمل القيام بضغط غاز في نظام معزول فإن إمكانية النظام على انجاز شغل ستزداد وبذلك فإن طاقة النظام ستزداد في حين أنه عندما ينجز النظام شغلاً (مثل تمدد الغاز داخل اسطوانة) فإن طاقة النظام ستختزل كما أن استطاعة النظام على انجاز شغل ستختزل أيضاً. الشكل 3-4 يوضح الفرق بين المفهومين.



شكل 3- 4 الفرق مابين انجاز شغل على النظام وانجاز الشغل من قبل النظام

إن التفسير الجزيئي للطاقة والحرارة والشغل، هو أن الحرارة تعني انتقال الطاقة من خلال حركة غير منتظمة للجزيئات وإن هذه الحركة غير المنتظمة للجزيئات تسمى الحركة الحرارية Thermal motion. إن الحركة الحرارية للجزيئات في المحيط الحار تعمل على تحفيز جزيئات النظام الأبرد على الحركة ونتيجة لذلك فإن طاقة النظام ستزداد وعندما تنتقل الحرارة من النظام إلى المحيط الأبرد فإن جزيئات النظام تحفز الحركة الحرارية للجزيئات بالمحيط. وبذلك فان طاقة النظام ستختزل. وعلى العكس من ذلك فإن الشغل هو انتقال الطاقة عبر

الجزيئات ولكن بحركة منتظمة، عندما يتم رفع ثقل أو خفضه فإن ذراتـه تتحـرك بصورة منتظمة وعندما ينجز النظام شغلاً فإن ذرات أو الكترونات المحيط سوف تتحرك بحركة منتظمة وعندما يتم انجاز شغل علـى النظـام فـإن جزيئـات المحيط سوف تعمل على انتقال الطاقة إلى النظام وبصورة منتظمة.

3-4 القانون الأول للثرموديناميك:

The First Law of Thermodynamics

هنالـك عـدة صيغ للقـانون الأول للثرموديناميـك كغـيره مـن قـوانين الثرموديناميـك الأخـرى. مـن ابسـط الصـيغ للقـانون الأول للثرموديناميـك الصيغة الاتية:

- (الطاقة لا تفنى ولا تستحدث).

واستنادا إلى هذه الصيغة يسمى القانون الأول للثرموديناميك بقانون حفظ الطاقة. تعني هذه الصيغة بـان طاقـة النظـام يمكـن ان تتحـرك او تتغـير ويمكـن السيطرة عليها وخزنها وبعثرتها ولكن لا يمكن افنائها او خلقها من العدم.

يحصل لدى البعض ارتباك في مفهوم حفظ الطاقة، ويعتقد باننا عندما نقوم بحرق كمية من الحطب، فإننا نخلق الطاقة الضوئية والطاقة الحراريـة وفي الوقـت نفسه نفني مادة الحطب. إن هذا الفهم السطحي لما يحصل من عمليات عند حرق الحطب، فهم خاطئ. إننا في الحقيقة عندما نقوم بعملية الحرق، فاننا فقط نغير في مواقع المادة والطاقة وتحول المادة إلى طاقة. ان المـادة المحترقـة لهـا طاقـة كيميائيـة كامنة في الجزيئات المكونة لها، وان هذه الطاقة تتحرر عند الاحـتراق وتظهـر لنـا على شكل ضوء وحرارة. المادة الموجودة في الحطب تتحول إلى جزيئات الـدخان والرماد والسخام، وان الكتلة الكلية للحطب المحترق تساوي كتلة وطاقة الدخان

والرماد والسخام والحرارة والضوء التي تكونت بعد الاحتراق.

الصيغة الثانية للقانون تنص على:

- (الطاقة الداخلية للنظام تتغير عندما ينجز شغلا او عندما يتم تسخين النظام او تبريده).

وهذه الصيغة تعني بان الطاقة الكلية للنظام يمكن ان تتغير زيادة او نقصانا وذلك عند انجاز شغل على النظام او عندما ينجز النظام شغلا او عند تسخين النظام او تبريده، وهذا يعني تحول الطاقة من صيغة او شكل إلى اخر مع الاحتفاظ بالمقدار الكلي لها.

الصيغة الثالثة للقانون تنص على:

- (اي نظام ثرموديناميكي في حالة اتزان له طاقة داخلية، والتغير بهذه الطاقة بين اي حالتين لهذا النظام تساوي الفرق مابين الحرارة المكتسبة من قبل النظام و الشغل المنجز من قبل النظام).

وهذه الصيغة تعني انه عند انتقال حالة النظام من حالة إلى حالة أخرى (النظام في الحالتين في حالة اتزان)، فان التغير في طاقته الداخلية تساوي الفرق مابين كمية الحرارة التي يتسلمها النظام من المحيط وكمية الشغل المنجز من قبل النظام.

الصيغة الرابعة تنص على:

- (الطاقة الداخلية للنظام المعزول ثابتة، ولكن يمكن ان تتحول من شكل الى شكل اخر).

وهذه الصيغة لا تختلف عن الصيغ السابقة حيث ان الطاقة الداخلية للنظام المعزول تبقى ثابتة ولكن يمكن ان تتغير في داخل النظام من شكل الى شكل اخر.

3-5 الصيغة الرياضية للقانون الأول للثرموديناميك :

Mathematical Expression of the First Law of Thermodynamics

الطاقة الكلية للنظام و تسمى بالطاقة الداخلية في الثرموديناميك تساوي مجموع الطاقات الحركية لكل الدقائق المكونة للنظام اضافة الى الطاقات الكامنة الناتجة من تداخل تللك الدقائق، ويرمز للتغير بالطاقة الداخلية ΔU وهي تعبر عن التغير في الطاقة الداخلية للنظام من الحالة الابتدائية A إلى الحالة النهائية B:

$$\Delta U = U_B - U_A \qquad 3-1$$

تصبح المعادلة 3-1 بصورة التعبير التفاضلي واستنادا الى الصيغ التي تم ذكرها للقانون الأول للثرموديناميك على النحو الآتي:

$$dU = dQ + dW \qquad 3-2$$

حيث تمثل Q كمية الحرارة المكتسبة او المفقودة من قبل النظام و W الشغل الذي قد ينجزه النظام او الذي ينجز على النظام.

اشارة Q و W تكون موجبة او سالبة حسب الحالات الآتية:

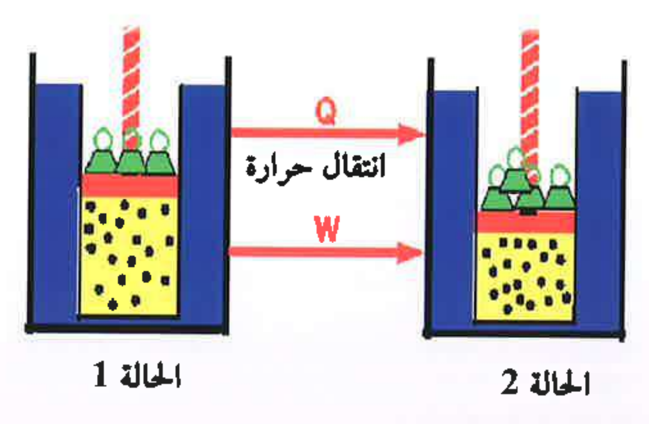
Q تكون موجبة عندما يتم انتقال الحرارة إلى النظام (عندما يكتسب النظام حرارة).

Q تكون سالبة عندما يتم انتقال الحرارة من النظام إلى المحيط (عندما يفقد النظام حرارة).

W تكون موجبة عندما يتم انجاز شغل على النظام.

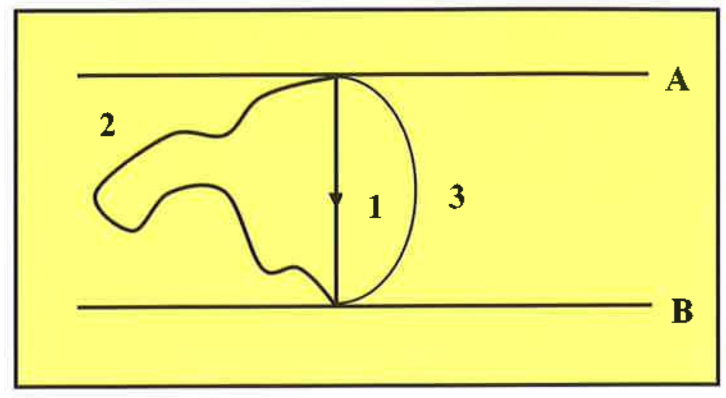
W تكون سالبة عندما ينجز النظام شغلا.

الشكل 3- 5 يعبر عن القانون الأول للثرموديناميك.



شكل 3-5 مخطط القانون الأول للثرموديناميك

تعتمد (ΔU) على الحالتين الابتدائية والنهائية للنظام ولا تعتمد على الطريق الذي يسلكه النظام في التحول من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية. يمكن للنظام أن يتحول من (A) إلى (B) خلال طرق مختلفة كما موضح بالشكل 3-6.



الشكل 3-6 الطرق المحتملة للانتقال بين الحالتين (A) و (B)

3- 6 دوال الحالة وصفاتها الرياضية

State Functions and there's Mathematical Properties

تتمركز خواص الغاز المثالي بالضغط والحجم ودرجة الحرارة فإذا علم اثنان منهما يمكن حساب الثالث، ويمكن القول بأن درجة الحرارة دالة لكل من الضغط والحجم كما يأتي:

$$T = f(P,V) \qquad 3-3$$

تدعى المعادلة 3-3 بأنها معادلة الحالة، وبما أن الطاقة الداخلية (U) تختلف عن كل من (W) و (q) لأنها تعتمد على حالات النظام فقط، لذلك فإذا ثبت كل من (P) و(T) يجب على (U) أن تتخذ قيمة معروفة وبمعنى أخر (U) مثل (T) و(P) و(V) هي دالة للحالة.

من المحتمل اعتماد دوال الحالة على كتلة المادة فمثلاً (V) و(U) تصبح ضعف قيمتها إذا ضوعفت كمية المادة في النظام (مع بقاء الكميات الأخرى متساوية). تدعى هذه الخواص بالخواص الشاملة أو الممتدة (Extensive

properties). أما (P) و (T) فهما لا يعتمدان على كمية المادة قيد الدرس وتدعى هذه الخواص بالخواص المركزة (Intensive Properties).

خلاصة القول أن كل كمية فيزياوية تعتمد على الحالة الابتدائية والنهائية للنظام ولا تعتمد على الطريق الذي يسلكه النظام تدعى دالة الحالة مثل (dU) و(dV) و(dT) وأن كل كمية فيزياوية تعتمد على الطريق الذي يسلكه النظام ولا تعتمد على الحالة الابتدائية والنهائية له لا تعد دالة للحالة مثل (W) đ و (Q) đ تكتب هذه الرموز بهذا الشكل لأنه لا يمكن أخذ التكامل للكمية الفيزياوية التي لا تعد دالة للحالة ولأن تكاملها لا يعطي قيمة مفردة) ومثال على ذلك فان التعبير الرياضي يمكن كتابته كالاتي:

$$\Delta U = \int_A^B dU = U_B - U_A \qquad 3-4$$

$$\Delta Q = \int_A^B đ\, Q \neq Q_B - Q_A \qquad 3-5$$

لدوال الحالة عدد من الصفات الرياضية وهي كالآتي:

أ- يجب أن يؤدي تكامل الكمية ΔU إلى قيمة معرفة وهي $(U_B - U_A)$:

$$\Delta U = \int_A^B dU \qquad 3-6$$

لا تعتمد على طريق التكامل بين الحدود (A) و(B)، عندئذ يقال على (dU) بأنه تفاضلي تام (أو دقيق)، أما الكمية ΔW فلا يمكن تكاملها إذا علمت حالتا النظام الابتدائية والنهائية لأن الضغط (P) دالة للحجم (V) ودرجة الحرارة (T) بالوقت نفسه.

$$\Delta W = \int_A^B đw = \int_A^B pdV \qquad 3-7$$

علما بان (T) يمكن أن تتغير على طول طريق التكامل واستنادا لذلك تدعى المتفاضلات (dU) و(dV) و(dT) تفاضليات تامة او تفاضليات مضبوطه Exact differentials or Complete differentials أما المتفاضلات $đW$ و $đQ$ تفاضليات غير تامة او تفاضليات غير مضبوطة or Incomplete differentials Inexact differential لأنهما لا تعتمدان على حالتي النظام الابتدائية والنهائية بل تعتمدان على الطريق بين هاتين الحالتين وأنهما لا يعدان دوالاً للحالة. ولكن القانون الأول للدينمية الحرارية ينص على أن مجموعهما يكون تفاضلا مضبوطا أو تاما، أي أن:

$$dU = đQ + đw \qquad 3-8$$

وبذلك يمكن القول بأن مجموعهما يصبح دالة للحالة وتفاضلا تماما.

ب- عندما تكون (T) و(V) متغيرين يستطيعان أن يعينا قيمة (U) يمكن كتابة ما يأتي للتفاضلي التام:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \qquad 3-9$$

يدعى $(\partial U / \partial T)_V$ معدل تغير (U) بثبوت (V)

ج- إن تغير ترتيب تفاضل دالة الحالة يكون غير مهم أو أساسي، أي تغير ترتيب التفاضل يعطي دائماً الجواب نفسه وكما هو مبين في المعادلة الآتية:

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right)_V \qquad 3-10$$

إن أية دالة أو تفاضلها يوافق أي شرط من الشروط أعلاه تعد تلك الدالة دالة حالة.

3- 7 أنواع العمليات الثرموديناميكية :
Kinds of Thermodynamics process

يتم في هذه العمليات تثبيت احد المتغيرات الثرموديناميكية وتسمى بالعمليات المتشابهه isoprocesses، وتسمى كذلك العمليات شبه المتوازنة Quasi-equilibrium Processes، تكون هذه العمليات بطيئة بحيث يمكن أن تكون إي مرحلة من مراحلها في حالة اتزان.

1- العملية الاديباتيكية: Adiabatic process

تحصل هذه العملية بثبوت كمية الحرارة، اي إنها تحصل دون انتقال اي كمية من الحرارة من النظام او اليه، اي ان ذلك يشمل العمليات التي تحصل في نظام معزول. هذا يعني إن قيمة التغيير بالحرارة تساوي صفر، ولذلك سيكون التعبير عن القانون الأول للثرموديناميك وفق المعادلة الآتية:

$$dU = -W, \qquad Q = 0 \qquad 3-11$$

2- عملية تماثل الضغط (عملية ايزوبارية): Isobaric process

تحصل هذه العملية بثبوت الضغط، اي ان التغيير بالضغط بين العملية النهائية والعملية الابتدائية يساوي صفرا. يعبر عن قيمة الشغل في هذه العملية وفق المعادلة الآتية:

$$W = P_2(V_2 - V_1), \quad p = constant \qquad 3-12$$

3- عملية التماثل الحراري (عملية ايزوثرمية): Isothermal process

تحصل هذه العملية بثبوت درجة الحرارة. لكي تحصل عمليات التماثل الحراري يجب ان يكون انتقال الحرارة من والى النظام بصورة بطيئة جدا بحيث يمكن المحافظة على تساوي درجة الحرارة.

يعبر عن الشغل في هذه العملية وفق المعادلات الآتية:

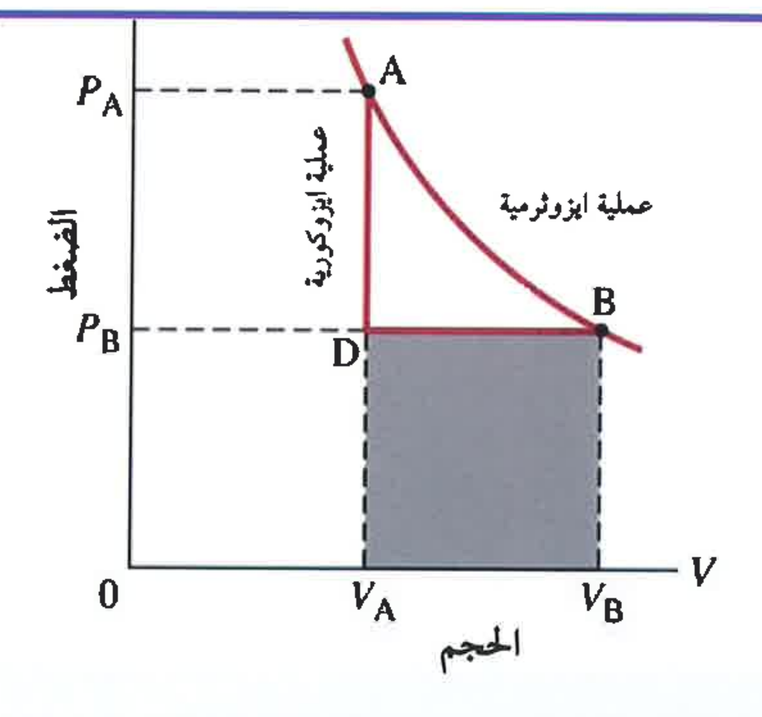
$$W = \int_{V_1}^{V_2} pdV \qquad p = nRT / V \qquad 3-13$$

$$W = nRT\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V} = nRT\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \qquad 3-14$$

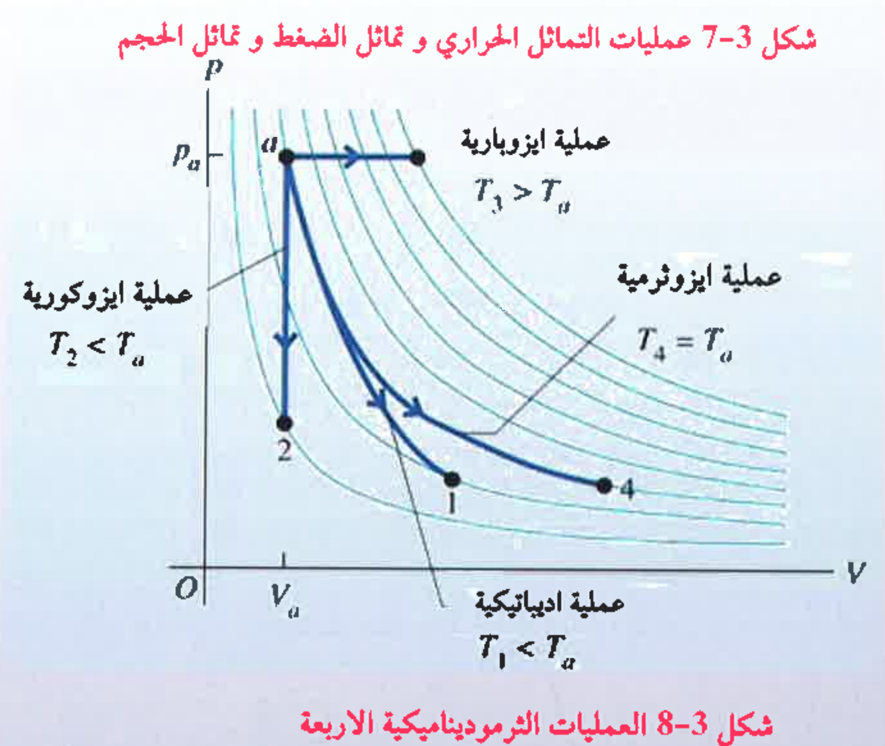
$$W = nRT\,\text{In}\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \qquad 3-15$$

4- عملية تماثل الحجم (عملية ايزوكورية): Isochoric process

تحصل هذه العملية بثبوت الحجم. الشكل 3-7 يبين عملية التماثل بالحرارة (العملية الاديباتيكية) وعملية تماثل الضغط وعملية تماثل الحجم والشكل 3-8 يوضح العمليات الأربعة.



شكل 3-7 عمليات التماثل الحراري و تماثل الضغط و تماثل الحجم



شكل 3-8 العمليات الثرموديناميكية الاربعة

3-8 التغير بالطاقة عند ثبوت الحجم والتغير بالطاقة عند ثبوت الضغط

Change in Energy at constant Volume and change in Energy at constant pressure

يسمى التغير بالطاقة كذلك بالمحتوى الحراري Heat Content. إذا كان هناك نظام كيمياوي تحت حجم ثابت لا يستطيع هذا النظام أن ينجز شغلا بسبب أن التغير في الحجم يساوي صفراً (−PdV = صفر) لذلك فإن:

$$dW = -PdV = 0$$

$$dU = đQ + đW = đQ \qquad 3-11$$

$$dU = (đQ)_V$$

$$\Delta U = (đQ)_V \qquad 3-12$$

وبمعنى آخر: إن الزيادة في الطاقة الداخلية تساوي الحرارة الممتصة بثبوت الحجم.

من المعلوم ان اغلب التجارب الكيمياوية يتم اجراؤها تحت ضغط ثابت أكثر مما تعمل تحت حجم ثابت. تحت هذه الظروف لا يساوي الشغل المنجز صفراً وذلك نتيجة تمدد الغاز من الحجم (V_A) إلى الحجم (V_B)، ولذلك فإن:

$$đW = PdV \qquad 3-13$$

$$\Delta W = -P\Delta V \qquad 3-14$$

$$\Delta W = U_B - U_A = (Q)_P - P(V_B - V_A) \qquad 3-15$$

$$(Q)_P = (U_B + PV_B) - (U_A + PV_A) \qquad 3-16$$

تشابه الكمية (U + PV) الكمية (U) من أنها دالة للحالة بسبب أن جميع الكميات (U) و (P) و (V) هي دوال للحالة. تدعى الكمية (U + PV) المحتوى الحراري (الانثالبية) (Enthalpy) ويرمز لها بالرمز (H) وتعرف كما يأتي:

$$H = U + PV \qquad 3-17$$

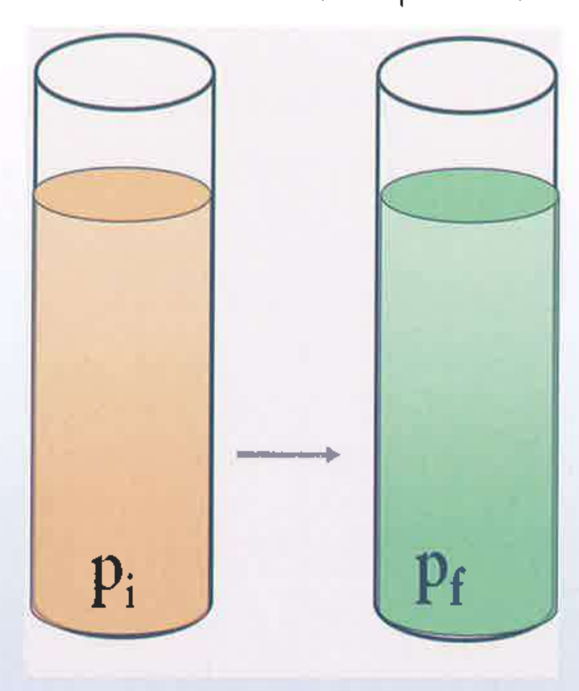
ومنها يمكن كتابة المعادلة (3-17) على النحو الآتي:

$$Q_P = H_B - H_A = \Delta H \qquad 3-18$$

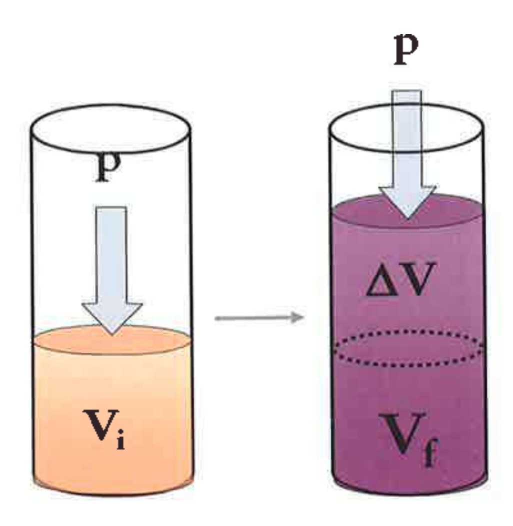
$$\Delta H = Q_P \qquad 3-19$$

$$dH = (\,đQ)_P \qquad 3-20$$

المخططان الموضحان في الشكل 3-9 والشكل 3-10 يبينان الفرق مابين التغير بالطاقة عند ثبوت الحجم والتغير بالطاقة عند ثبوت الضغط.



شكل 3-9 التغير بالطاقة بثبوت الحجم



شكل 3-10 التغير بالطاقة بثبوت الضغط

مما ذكر في أعلاه نستطيع أن نستنتج الآتي:

أ- الزيادة في الطاقة الداخلية للنظام (ΔU)تساوي الحرارة الممتصة تحت حجم ثابت (على فرض أن النظام لا ينجز أي شغل).

ب- الزيادة في المحتوى الحراري للنظام (ΔH) تساوي الحرارة الممتصة تحت ضغط ثابت (على فرض أن النظام ينجز شغل PV فقط).

ج- (ΔH)و(ΔU) لهما قيمة معينة للتغيرات التي تحدث في حالة عدم ثبوت الضغط والحجم ولكن لا تساويان الحرارة الممتصة.

د- (ΔH)مهمة جدا في موضوع الكيمياء الحرارية (الفصل الرابع من هذا الكتاب) لأنها جزء من الثرموديناميك الذي يهتم بتغيرات الحرارة التي تصاحب التفاعل الكيمياوي، فمثلا في التفاعل الآتي:

$$CS_2 + 3O_2 \rightarrow CO_2 + 2SO_2 \qquad \Delta H = 1108KJ$$

هذا يعني أن لكل مول واحد من التفاعل (المول الواحد من التفاعل يعني مول واحد من ثاني كبريتيد الكاربون CS_2 يتفاعل مع ثلاثة مولات من غاز الأوكسجين لإنتاج مول واحد من غاز ثاني أوكسيد الكاربون ومولين من غاز ثاني أوكسيد الكبريت)، يقل المحتوى الحراري للنظام بـ (1108) كيلو جول وتتحرك هذه الكمية من الطاقة بواسطة التفاعل تحت ضغط ودرجة حرارة ثابتين.

هـ- قيم (ΔH) و(ΔU) تكون متساوية على وجه التقريب في العمليات التي تشمل المواد الصلبة والسائلة (بسبب أن قيمة PV في هذه الأطوار تقترب من الصفر) ولكن الاختلاف بينهما يصبح مهما في العمليات الغازية. إذا شمل تفاعل الغاز تغير في عدد المولات (Δn) لغازات النظام، أي للغاز المثالي:

$$\Delta(PV) = (\Delta n)RT \qquad 3-21$$

$$\Delta(\mathrm{PV}) = (\Delta \mathrm{n})\mathrm{RT} \qquad 3-22$$

وبما أن:

$$\Delta \mathrm{H} = \Delta \mathrm{U} + \Delta(\mathrm{PV}) \qquad 3-23$$

لذلك فان:

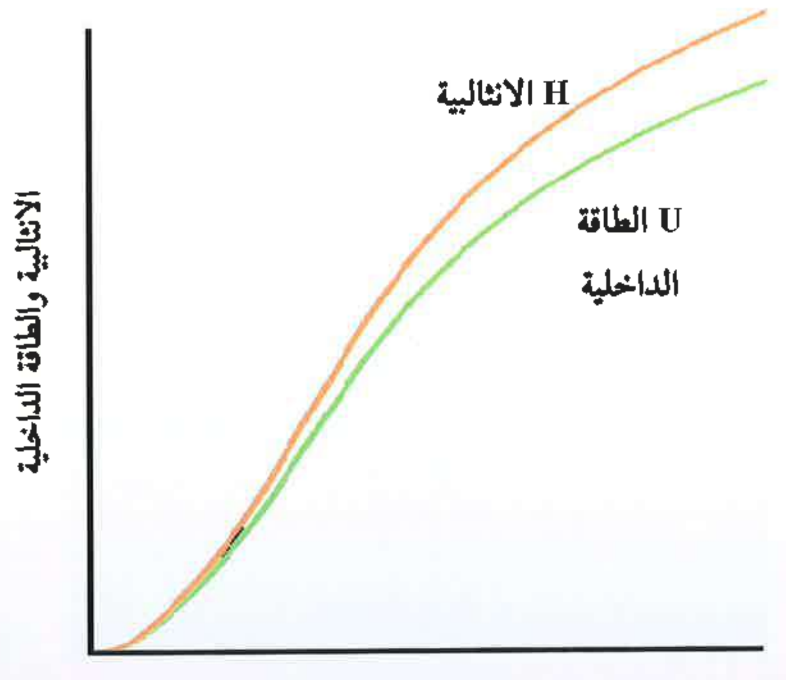
$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \qquad 3-24$$

عند 298 درجة مطلقة تكون قيمة حاصل ضرب ثابت الغاز بدرجة الحرارة المطلقة:

$\mathrm{RT} = 8.3 \times 298 \approx 2473\,\mathrm{Jmol^{-1}}$ جول مول$^{-1}$

وهذه الكمية لا يمكن تجاهلها.

الشكل 3-11 يوضح الاختلاف مابين التغير بالطاقة الداخلية والانثالبية مع تغير درجة الحرارة المطلقة، يتضح من الشكل بان الفرق مابين الطاقتين يزداد بازدياد درجة الحرارة المطلقة.



شكل 3-11 التغير بالطاقة الداخلية والانثالبية مع تغير درجة الحرارة المطلقة

3-9 السعات الحرارية: Heat Capacities

لقد ذكرنا سابقاً بانه عندما نضع نظامين في حالة تماس وكانت درجتي حرارتيهما مختلفتين، يحصل انتقال للحراره من النظام الاسخن الى النظام الابرد، ويستمر هذا الانتقال لحين تساوي درجتي حرارتي النظامين. ان مقدار الحرارة الممتصه من قبل النظام الابرد تتناسب مع التغير في درجة الحرارة. اذا

كان dQ يمثل قيمة الحرارة الممتصة وحصل تغير في درجة الحرارة مقدار dT فهذا يعني بان ($dQ \propto dT$) وعلية فان:

$$dQ = CdT \qquad 3-25$$

حيث تمثل C ثابت التناسب وتساوي السعة الحرارية وتتناسب مع كتلة المادة التي تعاني التغير في درجة الحرارة وتسمى السعة الحرارية للغرام الواحد من المادة بالحرارة النوعية Specific heat وتعرف بانها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة غرام واحد من المادة درجة مئوية واحدة، وتسمى السعة الحرارية للمول الواحد من المادة بالسعة الحرارية المولاية Molar heat capacity

$$C = \frac{dq}{dT} \qquad 3-26$$

عند حصول هذا التغير بثبوت الحجم فان:

$$dU = (dQ)_V \qquad 3-27$$

$$dU = C_v dT = (dQ)_V \qquad 3-28$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad 3-29$$

حيث تمثل C_v السعة الحرارية عند ثبوت الحجم.

أما إذا قيست السعة الحرارية تحت ضغط ثابت، فمن المعادلتين 3-25 و 3-26 تنتج المعادلة 3-30 بالطريقة نفسها التي اشتقت بها المعادلة 3-29 وكما يأتي:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \qquad 3-30$$

حيث تمثل C_p السعة الحرارية عند ثبوت الضغط.

تكون قيمة (C_p) أكبر من قيمة (C_v) لأنه تحت ضغط ثابت يستهلك قسم من كمية الحرارة المسلطة على المادة في انجاز شغل لعملية تمدد الغاز بينما تحت الحجم الثابت تعمل كل الحرارة المسلطة على الارتفاع بدرجة الحرارة. بينما تكون قيمة (C_p) مساوية إلى قيمة (C_v) على وجه التقريب في الطورين الصلب ولكنهما مختلفان في الطور الغازي. ولاشتقاق العلاقة مابين C_p و C_v في الطور الغازي نعود للمعادلة 3–17 حيث ان:

$$H = U + PV \qquad 3-31$$

وعند اشتقاق هذه المعادلة عند ثبوت الضغط فان:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + \frac{\partial (PV)}{\partial T} \qquad 3-32$$

بما أن للغاز المثالي $PV = nRT$ وطاقته لا تعتمد على الضغط والحجم بل على درجة الحرارة فقط لذلك فإن:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad 3-33$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \frac{\partial (nRT)}{\partial T} \qquad 3-34$$

وبما أن (U) لا تعتمد على الضغط والحجم وهي دالة للحالة، لذا فإن:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dp \qquad 3-35$$

يجب أن لا ننسى بأن $(\partial U/\partial P)_T = 0$ للغاز المثالي لأن (U) لا تعتمد على الضغط (P) لذلك تصبح المعادلة 3-35 كالآتي:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT \qquad 3-36$$

وبالطريقة نفسها نستنتج بأن:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \qquad 3-37$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \qquad 3-38$$

لأن $(\partial U / \partial V)_T = 0$ للغاز المثالي وبسبب أن (U) لا تعتمد على الحجم (V) وبتساوي المعادلتين 3-36و 3-38 ينتج ما يأتي:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \qquad 3-39$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad 3-40$$

من المعادلة 3-40 يمكن كتابة المعادلة 3-34 كالآتي:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + nR \qquad 3-41$$

وبإدخال المعادلتين 3-29 و3-30 في المعادلة 3-41 تصبح المعادلة على النحو الآتي:

$$C_p = C_v + nR \qquad 3-42$$

ولمول واحد من الغاز المثالي:

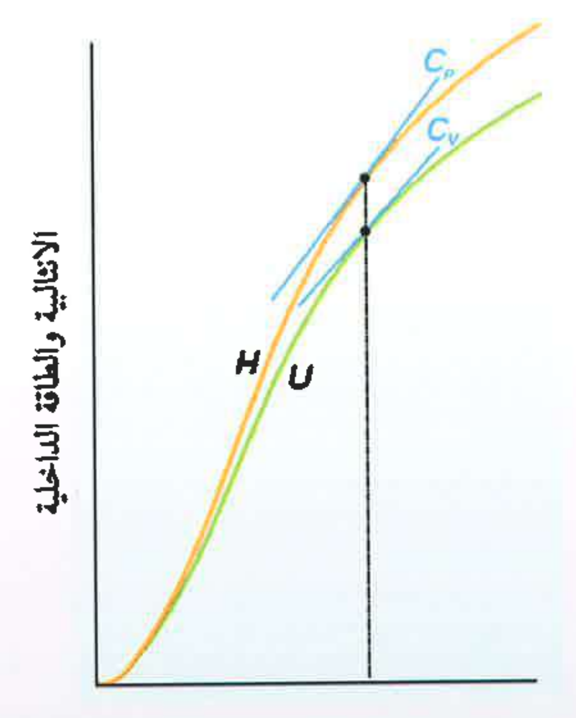
$$C_p - C_v = R \qquad 3-43$$

عند درجة حرارة الغرفة ولمول واحد من غاز الاركون فان $C_p = 20.8$ و$C_v = 12.5$ جول درجة مطلقة مول$^{-1}$ وبذلك تكون قيمة (R) مساوية إلى:

$$C_p - C_v = 20.8 - 12.5 = 8.3\ J°C^{-1}mol^{-1} \qquad 3-44$$

وهذه النتيجة تتوافق مع قيمة (R) المتعارف عليها روالمشتقة بمواقع مختلفة من هذا الكتاب.

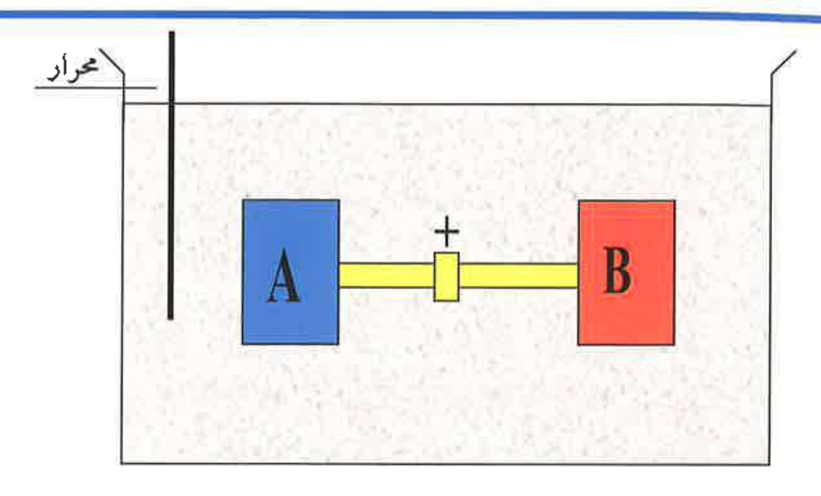
الشكل 3-12 يوضح الفرق مابين قيم C_p وC_V عند درجة حرارية معينة، حيث ان قيمة C_p وC_V عند درجة حرارية معينة تساوي مماس المنحني للانثالبية او الطاقة الداخلية عند تلك الدرجة الحرارية.



شكل 3-12 الفرق مابين قيم C_p و C_v عند درجات حرارية مختلفة

3-10 تجربة جول وثومسون Joule and Thomson Experiment

بين جول في سنة (1834م) أن تمدد الغاز في الفراغ (شكل 3-13) لا يكون مصحوبا بتغير في درجة الحرارة.



شكل 3- 13 تجربة جول

في هذه التجربة (dW =0) ولوحظ أيضاً بأن (dQ =0)، لذلك فإن:

$$dU = \text{đ}Q + \text{đ}w = 0 \qquad 3-45$$

ومنها:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

وبقياسات أخرى دقيقة اتضح بأن $(\partial U/\partial V)_T$ لا تساوي بالضبط صفر للغاز الحقيقي.

أن التغير في درجة الحرارة بثبوت الطاقة الداخلية يساوي كذلك صفر ، أي ان:

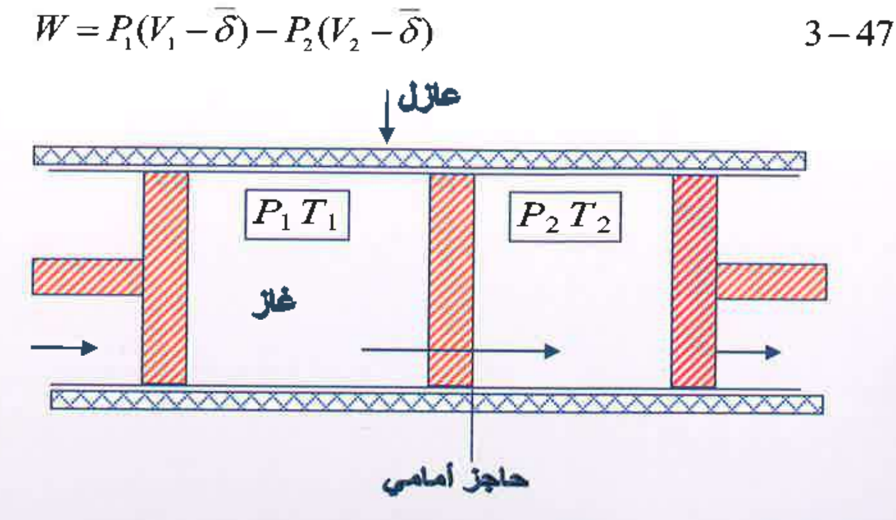
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = 0 \qquad 3-46$$

تسمى هذه المشتقة الجزيئية بمعامل جول Joule Coefficient ويرمز له بالرمز η حيث ان:

$$\eta = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$$

وبطريقة متطورة فحصت هذه التأثيرات من قبل جول وثومسون وكما هو مبين في الشكل 3-14 يسري الغاز بمعدل مستقر خلال الحاجز المسامي لنظام $dQ = 0$ والشغل لدفع الغاز خلال الحاجز المسامي يحسب على فرض أن الغاز بضغط في الحاجز المسامي إلى حجم يمكن إهماله ($\bar{\delta}$) وبهذا يصبح الشغل المنجز الكلي عبارة عن شغل الانضغاط مطروحاً منه الشغل المنجز عند تمدد الغاز نحو الجهة الثانية.

$$W = P_1(V_1 - \bar{\delta}) - P_2(V_2 - \bar{\delta}) \qquad 3-47$$



شكل 3-14 الرسم التخطيطي لتجربة جول وثومسون

ولأن $\bar{\delta} \rightarrow 0$ لذلك فإن المعادلة 3-47 تصبح كالآتي:

$$W = P_1V_1 - P_2V_2 \qquad 3-48$$

إذا كان الغاز على جهتي الحاجز المسامي يعد غازا مثاليا عندئذ $W = 0$

وبما أن:

$$W + Q = \Delta U \quad و \quad Q = 0$$

ينتج من ذلك ما يأتي:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = P_1V_1 - P_2V_2 = 0 \qquad 3-49$$

$$U_2 + P_2V_2 = U_1 + P_1V_1 \qquad 3-50$$

وعند ثبوت الضغط يمكن إعادة كتابة المعادلات كما يأتي:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = U_2 + P_2V_2 - U_1 - P_1V_1 \qquad 3-51$$

ويتضح الآن بأن $\Delta H = 0$ أيضا، وبمعنى آخر تتم تجربة جول وثومسون بثبوت المحتوى الحراري.

يعرف كذلك معامل جول وثومسون بأنه يساوي $(\partial T / \partial P)_H$ ويمكن تعيينه بواسطة التغير بدرجة حرارة الغاز عند هبوط ثابت الضغط عبر الحاجز المسامي. أما درجة اختلاف معامل جول وثومسون $(\partial T / \partial P)_H$ عند الصفر فهو مقياس للطاقة التي تنشأ من التداخلات بين جزيئات الغاز.لاتتداخل جزيئات الغاز المثالي ولذلك فإن $(\partial T / \partial P)_H$ يساوي صفراً كما هو الحال للكمية $(\partial U / \partial V)_T$ وأن أغلب الغازات المعروفة تنخفض درجة حرارتها عند مرورها من الضغط العالي إلى الضغط الواطئ بأجهزة جول وثومسون وقد استخدمت هذه الظاهرة كطريقة لتسييل الغازات.

3-11 القانون الأول للثرموديناميك

First law of Thermodynamics

كان استنتاج جول الأساسي هو أن قيمة $(\partial U / \partial V)_T$ لجميع الغازات تساوي صفرا (الفقرة 3-8)، وتدعى هذه الكمية بالضغط الداخلي لأنها مشتقة الطاقة نسبة إلى الحجم، وبمعنى آخر القوة بوحدة المساحة، أي الضغط.

يمتلك الغاز الحقيقي بالمقارنة مع الغاز المثالي ضغطا داخليا لا يمكن إهماله مما يدل على أن هناك قوى تماسك بين جزيئات الغاز الحقيقي ولذلك تعتمد طاقة الغاز الحقيقي على الحجم فضلا عن اعتمادها على درجة الحرارة.

يعرف الغاز المثالي بدلالة تعبيرات الثرموديناميك (إضافة إلى ما تم ذكره في الفصل الأول والثاني من هذا الكتاب) بأنه:

1- يخضع لمعادلة الحالة $PV = nRT$

2- ضغطه الداخلي يجب أن يكون صفرا.

3- وقد ثبت للغاز المثالي في الفقرات السالفة الذكر أن:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_v \qquad 3-52$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P \qquad 3-53$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \qquad 3-54$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT \qquad 3-55$$

$$dU = C_v dT \qquad 3-56$$

$$dH = C_p dT \qquad 3-57$$

وهذا يعني أن السعة الحرارية للغاز المثالي تعتمد أيضاً على درجة حرارته.

عند اجراء تكامل للمعادلتين 3-56و3-57بين (T_1) و (T_2) يعطي المعادلتين 3-58 و3-59على التوالي:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int_{T1}^{T2} C_V dT \qquad 3-58$$

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \int_{T1}^{T2} C_V dT \qquad 3-59$$

(U)، (H) هما دالتان لدرجة الحرارة (T) فقط للغاز المثالي والعلاقتان المتمثلتان بالمعادلة 3-58 و3-59 تعملان حتى لو كان الضغط والحجم كميتين غير ثابتتين.

12-3 التغير في الحجم والضغط في العمليات بثبوت درجة الحرارة والتمدد ألرجوعي الاديباتيكي (الكظيم):

The change in volume and pressure at constant temperature in the reversible adiabatic expansion

تبقى الطاقة الداخلية للنظام ثابتة في التغيرات أو العمليات بثبوت درجة الحرارة (العملية بثبوت درجة الحرارة هي عملية التماثل بدرجات الحرارة حيث تحدث عندما تكون T = ثابت و0= dT). في هذه العمليات يكون التغير في الطاقة الداخلية نسبة إلى التغير في الحجم بثبوت درجة الحرارة مساويا إلى صفر:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad dT = 0 \qquad 3-60$$

في العمليات بثبوت درجة الحرارة وكما ذكر تبقى درجة الحرارة ثابتة، وأما الضغط والحجم فهما متغيران ولأن درجة الحرارة كمية ثابتة فيجب أن تكون: الطاقة الداخلية كمية ثابتة عندئذ dU = 0 ولذلك فإن:

$$dU = dQ - PdV = 0 \qquad 3-61$$

وبموجب النص الرياضي لقانون الثرموديناميك الأول فان:

$$dU = dQ + dW \qquad 3-62$$

ويجب ألا ننسى بأن $dU = 0$ للعملية بثبوت درجة الحرارة ولذلك فأن:

$$dQ = dW = PdV \qquad 3-63$$

من معادلة الحالة للغاز المثالي:

$$P = \frac{nRT}{V} \qquad 3-64$$

لذلك يمكن كتابة ما يأتي:

$$dQ = -dW = \int_{V1}^{V2} nRT\,\frac{dV}{V} \qquad 3-65$$

$$Q = -W = nRT\,In\frac{V_2}{V_1} \qquad 3-66$$

وبما أنه للغاز المثالي تكون $\frac{P_1V_1}{P_2V_2} = \frac{T_1}{T_2}$ ولأن درجة الحرارة ثابتة

(أي $\frac{T_1}{T_2} = 1$)، لذلك فإن:

$$\frac{P_1V_1}{P_2V_2} = 1 \qquad 3-67$$

بعد تعويض المعادلة 3-67 (وهي بالحقيقة قانون بويل) في المعادلة 3-66 ينتج ما يأتي:

$$Q = -W = nRT\,In\frac{P_1}{P_2} \qquad 3-68$$

يمتلك الضغط (P) في المعادلة 3-68 قيمته عند الموازنة والحجم (V) في المعادلة 3-66 يتغير رجوعياً، أما الشغل (-W) فيمثل أعظم شغل منجز للتمدد أو أقل شغل منجز يحتاجه الغاز للتقلص. تبين المعادلة 3-68 أن الشغل المتطلب لتقلص الغاز من ضغط (10) إلى (100) جو هو بالضبط الشغل نفسه المتطلب

لتقليصه من (1) إلى (10) ضغط جو.

تعرف العملية الكظيمة (العملية الاديباتيكية) (Adiabatic Process) بأنها العملية التي لا يتم فيها امتصاص أو تحرير حرارة أي أن q تكون ثابتة و $dQ = 0$.

من قانون الثرموديناميك الأول المعادلة2-10، تمثل العملية الكظيمة (العملية الاديباتيكية) ($dQ = 0$) بما يأتي:

$$dQ = -dW = pdV \qquad 3-69$$

بتعويض قيمة (dU) من المعادلة 3-56 في المعادلة 3-69 نحصل على المعادلتين 3-72 و 3-73 كالأتي:

$$dU = C_v dT \qquad 3-70$$

$$dw = C_v dT \qquad 3-71$$

$$W = \int_{T1}^{T2} C_v dT \qquad 3-72$$

$$C_v dT + pdv = 0 \qquad 3-73$$

يؤدي تعويض معادلة الحالة للغاز المثالي في المعادلة 3-73 وتقسيم المعادلة الناتجة على الكمية (T) ثم تكاملها ضمن الحدود (T_1) و(T_2) و(V_1) و(V_2) إلى تكون المعادلة3-74 وعلى النحو الآتي:

$$C_v dT + nR\frac{dV}{V} = 0 \qquad 3-74$$

$$C_v \frac{dT}{T} + nR\frac{dV}{V} = 0 \qquad 3-75$$

$$C_v \int_{T1}^{T2}\frac{dT}{T} + nR\int_{V1}^{V2}\frac{dV}{V} = 0 \qquad 3-76$$

$$C_v \ln\frac{T_2}{T_1}+nRT\ln\frac{V_2}{V_1}=0 \qquad 3-77$$

يجب ملاحظة أن (C_v) في المعادلة 3-77 هي كمية ثابتة وليست بدالة لدرجة الحرارة .

ستجري الآن العمليات الآتية على المعادلة 3-77

أ- تعويض قيمة (nR) من المعادلة الآتية:

$$C_p = C_v + nR \qquad 3-78$$

ينتج الآتي:

$$C_v \ln\frac{T_2}{T_1}+(C_p-C_v)\ln\frac{V_2}{V_1}=0 \qquad 3-79$$

ب- تقسيم المعادلة الناتجة في (أ) على الكمية (C_v):

$$\ln\frac{T_2}{T_1}+\left(\frac{C_p}{C_v}-1\right)\ln\frac{V_2}{V_1}=0 \qquad 3-80$$

ج- إحلال الكمية C_p/C_v بالرمز γ في المعادلة الناتجة في (ب) ثم إعادة ترتيب وتبسيط المعادلة المتكونة كالآتي:

$$\ln\frac{T_2}{T_1}+(\gamma-1)\ln\frac{V_2}{V_1}=0 \qquad 3-81$$

$$(\gamma-1)\ln\frac{V_2}{V_1}+\ln\left(\frac{T_2}{T_1}-\ln\frac{T_1}{T_2}\right)=0 \qquad 3-82$$

$$\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{(\gamma-1)}=\ln\frac{T_1}{T_2} \qquad 3-83$$

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{(\gamma-1)}=\frac{T_1}{T_2} \qquad 3-84$$

د- من معادلة الغاز المثالي $(T_1/T_2 = P_1V_1/P_2V_2)$ في المعادلة 3-84 تنتج المعادلة النهائية لعملية التمدد الرجوعي الكظيمي (الاديباتيكي) وكما يأتي:

$$\frac{P_1V_1}{P_2V_2}=\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma}\cdot\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{(-1)} \qquad 3-85$$

$$\frac{P_1V_1}{P_2V_2}=\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma}\cdot\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma} \qquad 3-86$$

$$\frac{P_1}{P_2}=\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma} \qquad 3-87$$

$$P_1V_1^{\gamma}=P_2V_2^{\gamma} \qquad 3-88$$

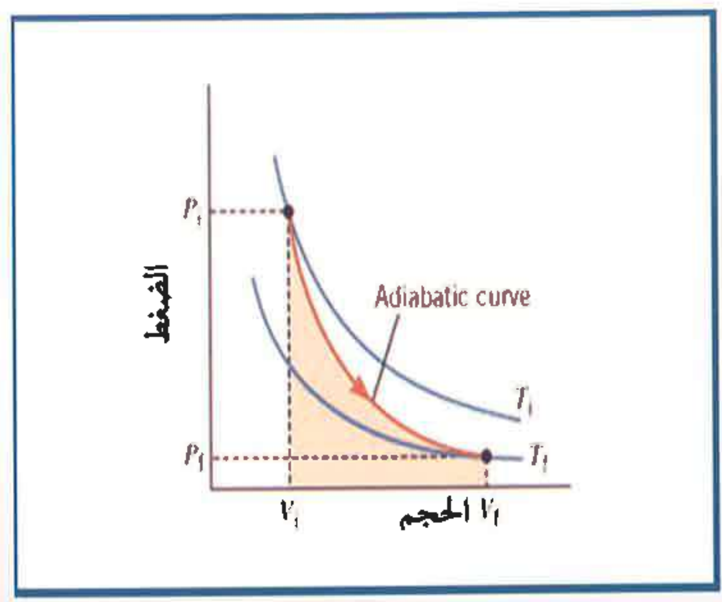
نستنتج من ذلك أن التمدد الرجوعي الكظيمي (الاديباتيكي) بثبوت السعة الحرارية (C_V) والتمدد بثبوت درجة الحرارة T للغاز المثالي يخضع للمعادلتين 3-89 و 3-90 على التوالي وأن:

PV^{γ} = كمية ثابتة $\qquad$ 3 – 89

نحن نعلم ان:

PV = كمية ثابتة $\qquad$ 3 – 90

يوضح الشكل البياني 3-15 المعادلتين 3-89 و3-90 للتمدد الرجوعي الكظيمي والتمدد بثبوت درجة الحرارة للغاز المثالي بين التغير في الحجم والضغط خلال العمليتين.



شكل 3-15 التمدد الاديباتي (الكظيمي) وبثبوت درجة الحرارة الرجوعيين لغاز المثالي

3-13 أنواع الشغل: Types of Work

هنالك طرق مختلفة يمكن للنظام بواسطتها انجاز شغل أو يمكننا انجاز شغل بها على النظام وبعبارة أخرى هنالك أنواع متعددة من الشغل سواء منها المنجز من قبل النظام أو المنجزة على النظام إذا قمنا بإمرار تيار كهربائي في محلول وتحلل المحلول كهربائياً نستطيع أن نقول بأننا انجزنا شغلا كهربائياً Electrical Work وفي الوقت نفسه فإن الخلية الكهربائية يمكن أن تنجز شغلا.

الأنواع الأخرى من الشغل تشمل الشغل الكيميائي Chemical work والشغل التناضحي Osmotic Work والشغل الميكانيكي Mechanical Work. يحصل الشغل الكيميائي (أحيانا عندما يتم تخليق جزيئات كبيرة من أخرى صغيرة كما يحصل في الكائنات الحية. الشغل التناضحي أو التنافذي يعرف بأنه الشغل اللازم لنقل وتركيز المواد الكيميائية ويحصل عندما نقوم بتحلية ماء البحر بعملية التناضح العكسي أما الشغل الميكانيكي فيتم عندما يرفع ثقل معين. الجدول 3-8 يوضح بعض أنواع الشغل.

جدول 3-8 بعض أنواع الشغل

نوع الشغل	Dw	الملاحظات
شغل التمدد	$-P_{ex}dv$	P_{ex} يمثل الضغط الخارجي وdV التغير في الحجم
شغل الشد السطحي	$d \gamma$ ƃ	γ الشد السطحي ƃ d التغير في المساحة
شغل التمدد الطولي	fdl	f الشد و dl التغير في الطول
الشغل الكهربائي	Φ dq	Φ الجهد الكهربائي و dq التغير في الشحنة

3- 14 الشغل الرجوعي والشغل غير الرجوعي:

Reversible and Irreversible Work

العملية الرجوعية (العملية الانعكاسية) للنظام تعرف بانها العملية التي يمكن للنظام فيها العودة الى حالة الاتزان الابتدائية دون تاثر النظام او المحيط، وتكون العملية مثالية وبدون احتكاك. تتم العملية الرجوعية ببطء شديد جدا

بحيث يكون هذا البطء كافيا للحفاظ على اتزان النظام ان الشـغل المنجـز خـلال هذه العملية يسمى الشغل الرجوعي Reversible work ويرمز لـه W_{rev} وعلـى العكس من ذلك فان العملية غير الرجوعية (غير الانعكاسية) هي عملية طبيعية تحصل بكل حرية وبسرعة وتنحى بالنظام عن حالـة الاتـزان ولا يمكـن عكسـها بالضبط و الشـغل المنجـز خـلال هـذه العمليـة يسـمى الشـغل غـير الرجـوعي Irreversible work ويرمز له بالرمز W_{irr}.

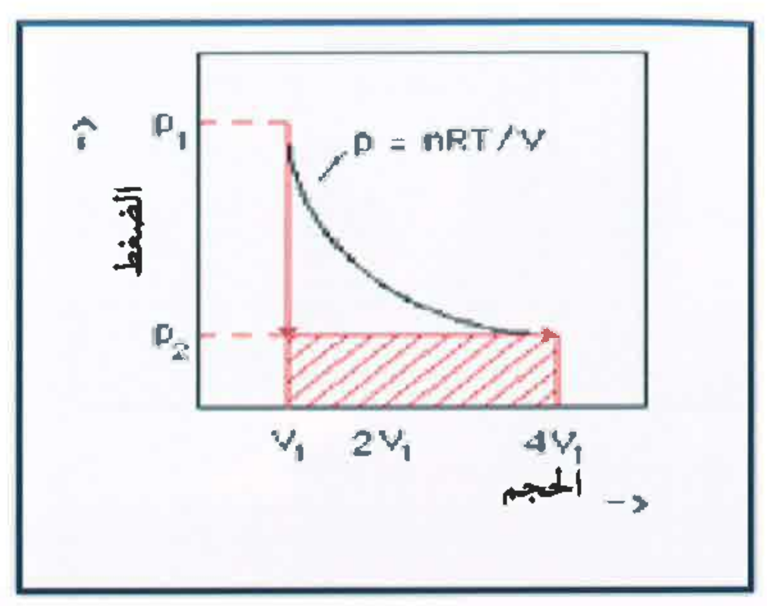
هنالك طريقة واحدة بسيطة لانجاز الشغل عندما يتم تسليط قـوه خارجيـة لضغط نظام معين. الشكل 3-16 يمثل كمية من الغاز في اسطوانة يعلوها مكبس عديم الاحتكاك مع جدار الاسطوانة، وفي اعلى الاسطوانة هنالك ثقـل لموازنـة ضغط الغاز، وهذا النظام في حالة اتزان.



شكل 3-16 اسطوانة غاز بمكبس عديم الاحتكاك

يمكن ان تحصل ثلاث عمليات لهذا النظام وهي:

1- يتم ازالة الوزن الموجود على المكبس فجاة، وبذلك يتمدد الغاز الى اربعة اضعافه (يتمدد الغاز تمددا حرا). لاحظ الشكل 3-17.



شكل 3-17 التمدد الحر للغاز

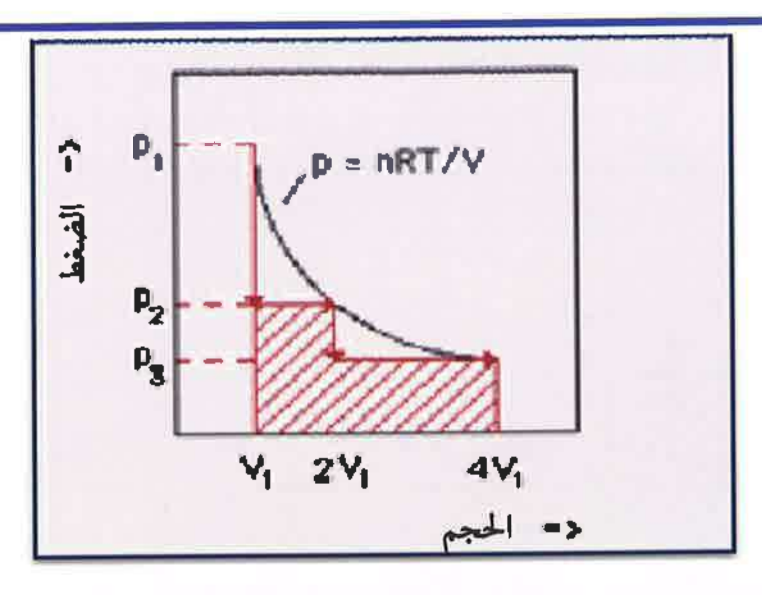
يمكن حساب الشغل المنجز بهذه العملية كما يأتي:

$$W = -p_2(V_{final} - V_{initial}) \qquad 3-91$$

$$W = -p_2(4V_1 - V_1) = (RT/4V_1)(4V_1 - V_1) \qquad 3-92$$

$$W = -\frac{3}{4}RT \qquad 3-93$$

2- يتم ازالة نصف الثقل الموجود على المكبس، وفي هذه الحالة سيتضاعف حجم الغاز ثم يترك النظام للوصول الى حالة الاتزان ثم يتم ازالة النصف الاخر من الثقل، سيتمدد الغاز تمددا حرا فيتضاعف حجم الغاز مرة ثانية. (لاحظ الشكل 3-18).



شكل 3- 18 تمدد الغاز على مرحلتين

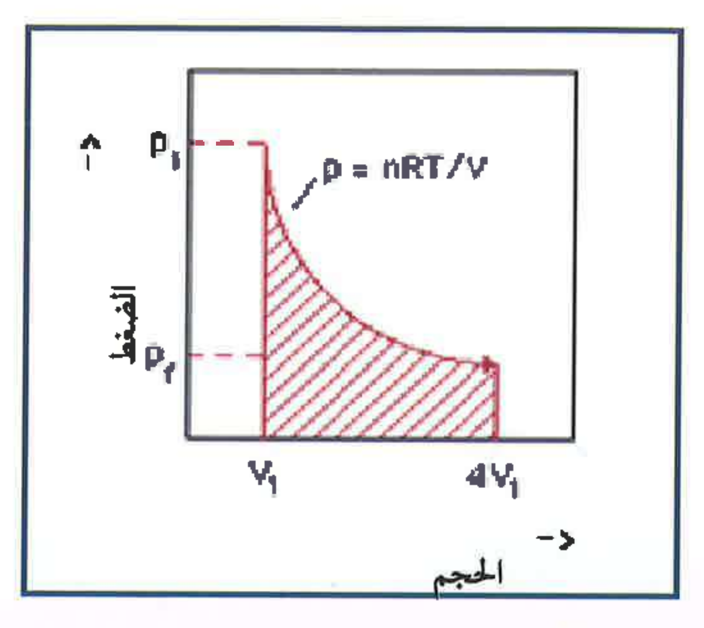
الشغل المنجز خلال هذه العملية يساوي:

$$W = -p_2(2V_1 - V_1) + -p_3(4V_1 - 2V_1) \qquad 3-94$$

$$W = -(RT/2V_1)(2V_1 - V_1) + -(RT/4V_1)(4V_1 - 2V_1) \qquad 3-95$$

$$W = -RT \qquad 3-96$$

3- يتم ازالة جزء صغير من الوزن في كل مرة ثم يترك النظام للوصول الى حالة الاتزان ويتم الاستمرار بذلك حتى يتم إزالة اخر جزء صغير وفي كل مرة يتمدد الغاز، وعند إزالة الجزء الاخير يتضاعف حجم الغاز أربعة أمثال الحجم الأصلي. لاحظ الشكل 3-19.



شكل 3-19 تمدد الغاز بازالة اجزاء صغيرة (عملية رجوعية)

يمكن حساب الشغل المنجز خلال هذه العملية كما يأتي:

$$W = -\int_{V_1}^{V_f} PdV = -\int_{V_1}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = -nRT\ln(\frac{V_2}{V_1}) \qquad 3-97$$

$$W = -RT\, In(4V_1/V_1) = -RT\ln 4 = -1.39RT \qquad 3-98$$

عند مقارنة الشغل المنجز في العمليات الثلاثة نلاحظ بان الشغل المنجز في العملية الرجوعية هو الأكبر. يسمى الشغل المنجز بالعملية الرجوعية الشغل الأعظم maximum work. وبهذا نستنتج ان:

$$-W_{rev} > -W_{irr} \qquad 3-99$$

يمكن ان نستنتج بان الشغل الاعظم يعود الى تساوي الضغط الداخلي مع الضغط الخارجي أي ان:

$$P_{ext} \cong P \qquad 3-100$$

ونستنتج كذلك بأنه في حالة انجاز شغل على النظام فان الشـغل المنجـز في العملية الرجوعية يسمى الشغل الاصغر minimum work وهو اقل شغل منجز على النظام عندما تكون العلاقة مابين الضغط الداخلي والضغط الخارجي كمـا موضح في المعادلة 3-100.

أمثلة الفصل الثالث

مثال: 3-1 احسب γ لغاز مثالي احادي الذرة ولغاز مثالي ثنائي الذرة.

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

للغاز المثالي احادي الذرة:

$$C_p = C_v + R = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R$$

$$\gamma = \frac{5}{3} = 1.67$$

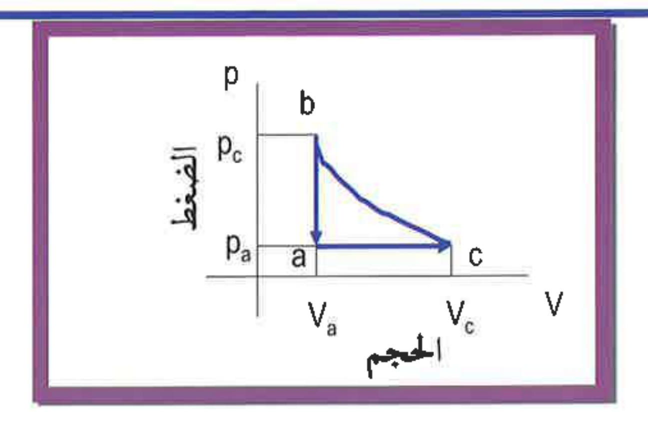
للغاز المثالي ثنائي الذرة:

$$C_p = C_v + R = \frac{5}{2}R + R = \frac{7}{2}R$$

$$\gamma = \frac{7}{5} = 1.40$$

ملاحظة: المعادلة التي طبقت على الغاز ثنائي الذرة تطبق على اغلب الغازات.

مثال: 3-2 احسب الشغل الكلي المنجز للمسار abc في الشكل الآتي لثلاثة مولات من غاز مثالي، اذا علمت ان C_p للغاز تساوي $29.1\ J\ mol^{-1}K^{-1}$ وان T_a=300 K و T_c=492 K وT_b=600 K.



من الشكل يتضح ان العملية التي تمت وفق المسار ac تمت تحت ضغط ثابت، لذلك فان الشغل المنجز وفق المسار ac يساوي:

$$\begin{aligned} W_{ac} &= p\Delta V = nR\Delta T = nR(T_c - T_a) \\ &= (3)[8.315)](492-300) \\ &= 4.79\times 10^3 J. \end{aligned}$$

والعملية التي تمت بالمسار cb هي عملية اديباتيكية:

$$\begin{aligned} W_{cb} &= Q - \Delta U = -\Delta U = -nC_v\Delta T \\ C_v &= C_p - R \\ W_{cb} &= -n(C_p - R)(T_b - T_c) \\ &= -(3)[29.1-8.315](600-492) \\ &= -6.74\times 10^3 J. \end{aligned}$$

والعملية التي تمت بالمسار ba تمت تحت حجم ثابت:

$$W_{ba} = 0$$

الشغل الكلي المنجز يساوي :

$$W = W_{ac} + W_{cb} + W_{ba} = -1.95\times 10^3 J$$

مثال: 3-3 اذا اردت ان تصمم ماكنة لتشغيل ضاغط هواء (كومبريسير) وكان الهواء يدخل إلى الماكنة عند ضغط 1.60 × 106 Pa ويخرج منها عند ضغط 2.80 × 105 Pa. كم يجب ان تكون درجة حرارة الهواء المضغوط لتجنب تكون طبقة ثلجية على الشبكة، اذا علمت ان الطبقة الثلجية تتكون عندما تكون درجة حرارة الهواء الرطب المضغوط اقل من صفر درجة مئوية.

$$TV^{\gamma-1} = constant$$
$$T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_2^{\gamma-1}$$

$$PV^{\gamma} = constant$$
$$P_1V_1^{\gamma} = P_2V_2^{\gamma}$$

$$P_1^{\gamma-1}T_1^{\gamma} = P_2^{\gamma-1}T_2^{\gamma}$$
$$T_1 = T_2\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{1-\frac{1}{\gamma}}$$

نستخدم للهواء $\gamma = \frac{5}{7}$

$$T_1 = (273.15)\left(\frac{1.60\times10^6}{2.80\times10^5}\right)^{\frac{5}{7}}$$
$$= 449K = 176°C.$$

مثال: 3-4 مول واحد من غاز مثالي مدد عند درجة حرارة 298 كلفن من ضغط قدره 5 بار الى 1 بار. احسب الشغل المنجز في الحالات الاتية:

أ- اذا كان التمدد رجوعيا (عكسيا).

ب- اذا كان التمدد مقابل ضغط خارجي قدره 1 بار.

ج- اذا كان التمدد حرا.

أ-

$$
\begin{aligned}
w &= -nRT\ln(V_f/V_i) \\
P_iV_i &= P_fV_f \\
V_f/V_i &= P_i/P_f \\
w &= -nRT\,In(P_i/P_f) \\
&= -(1)(8.314)(298.15)\ln(5/1) \\
&= -3988J \\
&= -3.99KJ
\end{aligned}
$$

ب-

$$
\begin{aligned}
w &= -P_{ex}\Delta V \\
&= -P_{ex}(nRT/P_f - nRT/P_i) \\
&= -P_{ex}nRT(1/P_f - 1/P_i) \\
&= -(1)(1)(8.314)(298)(1/1)-(1/5) \\
&= -1.98KJ
\end{aligned}
$$

ج- التمدد الحر يعني عدم وجود أي مقاومة للضغط (F=0)

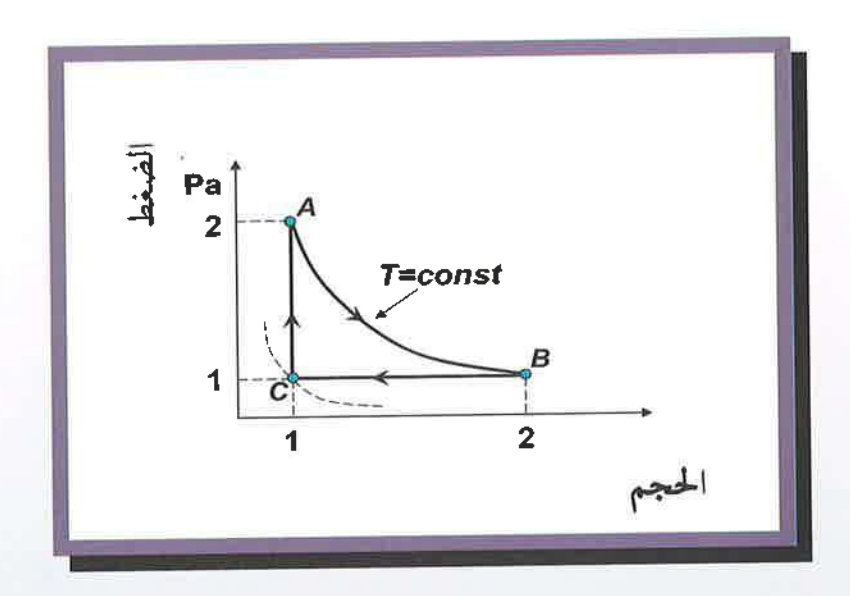
W=0

مثال: 3-5 1 مول من غاز مثالي عند ضغط 2 جو ودرجة حرارة 298 كلفن، مدد بثبوت درجة الحرارة وذلك بتقليص ضغطه الى 1 جو وبصورة مفاجئة. احسب الشغل المنجز وكمية الحرارة المفقودة او المكتسبة من قبل النظام.

$$
\begin{aligned}
w &= -P_{ex}\Delta V = P_{ex}(V_f - V_i) \\
V_i &= nRT/P_i = 1\times 8.314\times 298/202650 \\
&= 1.223\times 10^{-2}m^3 \\
V_f &= 1\times 8.314\times 298/101325 \\
&= 2.445\times 10^{-2}m^3 \\
w &= P_{ex}(V_f - V_i) \\
&= -101325(2.445-1.223)\times 10^{-2} = -1239\ \mathrm{J}
\end{aligned}
$$

$$\Delta U = q + w$$
$$\Delta U = 0$$
$$q = -w$$
$$q = -w$$
$$q = -(-1239) = +1239\ J$$

مثال: 3-6 عين اشارة كل من Q و W و ΔU لكل خطوة من الخطوات الموضحة بالشكل الاتي وضعها في المكان المخصص لها في الجدول.



الخطوة	Q	W	ΔU
A → B	+	_	0
B → C	_	+	_
C → A	+	0	+

مثال 3–7: افرض ان D هي دالة حالة وتعرف بالعلاقة الآتية:

D= H+ RT

برهن ان:

$$C_p = \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_P - R$$

من تعريف السعة الحرارية بثبوت الضغط فان:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

بما ان:

D=H+RT

H=D-RT

$$\therefore \quad C_p = \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_P - R$$

مثال 3–8: مول من غاز مثالي تمدد عند الضغط الجوي ودرجة حرارة 27.05°م بعملية اديباتيكية رجوعية حتى اصبح حجمه 49.2لتر. اذا علمت ان السعة الحرارية المولارية تحت حجم ثابت تساوي 12.54 جول مول$^{-1}$ كلفن$^{-1}$. احسب الضغط النهائي ودرجة الحرارة النهائية واحسب الشغل والتغير بالطاقة الداخلية والانثالبية لهذه العملية.

$$PV = nRT$$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \times 0.082 \times 300.2}{1} = 24.61L$$

$$P_2 = P_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma}$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

$$C_p = C_v + R$$
$$= 12.54 + 8.314 = 20.854 \quad Jmol^{-1}.K^{-1}$$
$$\gamma = \frac{20.854}{12.54} = 1.663$$
$$\therefore \quad P_2 = 1 \times \left(\frac{24.61}{49.2}\right)^{1.663} = 0.316 \quad atm.$$

$$P_2V_2 = nRT_2$$
$$T_2 = \frac{P_2V_2}{nR} = \frac{0.316 \times 49.2}{1 \times 0.082} = 189.6 \quad K$$

$$W = nC_v\Delta T$$
$$= 1 \times 12.54 \times (189.6 - 300.2)$$
$$= -1386.9 \quad J$$

$$\Delta U = W$$
$$\therefore \quad \Delta U = -1386.9 \quad J$$
$$\Delta H = \Delta U + (P_2V_2 - P_1V_1)$$
$$\Delta H = \Delta U + nRT_2 - nRT_1$$
$$\Delta H = \Delta U + nR\Delta T$$
$$\Delta H = -1386.9 + 1 \times 8.314 \times (189.6 - 300.2)$$
$$= -2306 \quad J$$

مثال 3-9: ثلاثة مولات من غاز مثالي احادي الـذرة سـعته الحرارية بثبـوت الحجم تساوي $\frac{3}{2}R$ عند درجة حرارة 27م° وضغط جوي واحـد. ضـغط الغاز بثبوت درجة الحرارة رجوعياً الى نصف الحجم الاول. احسب ΔH و ΔU و W و Q

$$T_1 = 27 + 273.15 = 300.15 \quad K$$

$$P_1 = 1.0 \quad atm = 1.0133 \times 10^5 Nm^{-2}$$

$$R = 8.314 \quad JK^{-1}mol^{-1} = 8.314\, NmK^{-1}$$

$$V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = \frac{3 \times 8.314 \times 300.15}{1.0133 \times 10^5} = 0.074m^3$$

$$V_2 = \frac{1}{2}V_1 = \frac{1}{2} \times 0.074 = 0.037m^3$$

$$\Delta T = 0$$

$$\Delta U = 0 = \Delta H$$

$$dq = -W$$

$$dq = -dW = -pdV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$q = -W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -3 \times 8.34 \times 300.15 \quad \ln \frac{0.037}{0.074}$$

$$q = -W = +5.178 \quad KJ$$

مثال 3-10:

أ- 50غم من غاز النتروجين تم ضـغطها رجوعيـاً بثبـوت درجـة الحـرارة مـن ضغط 1جو الى 20 جو عند درجة حرارة 25م°. احسب الشغل المنجز.

ب- احسب الشغل المنجز اذا تم إعادة تمديد الغاز بثبوت درجة الحرارة للعودة إلى حالته الابتدائية مقابل ضغط جوي ثابت. افرض ان الغاز مثالي.

أ-

$$W = n\int_{V_1}^{V_2} p\,dV$$

$$W = n\int_{V_1}^{V_2} nR\,d\ln V = -n\int_{P_1}^{P_2} RT\,d\ln P$$

$$W = \left(\frac{50}{28}\right)\times 1.987\times 298.15\times 2.303\ \log\frac{20}{1}$$
$$= 3170.25\quad Cal.$$

ب-

$$W = P_0\Delta V$$

$$V_1 = \frac{nRT}{P_1}$$

$$V_2 = \frac{nRT}{P_0}$$

$$W = -P_0(V_2 - V_1)$$

$$= -nRTP_0\left(\frac{1}{P_0}-\frac{1}{P_1}\right) = nRT\left(1-\frac{P_0}{P_1}\right)$$

$$= -\frac{50}{28}\times 1.987\times 298.15\left(1-\frac{1}{20}\right) = -1005.2\quad Cal$$

الفصل الرابع

CHAPTER FOUR

الكيمياء الحرارية

Thermochemistry

الفصل الرابع

الكيمياء الحرارية

Thermochemistry

الفصل الرابع

الكيمياء الحرارية

Thermochemistry

1-4 مقدمة: Introduction

يشمل موضوع الكيمياء الحرارية (Thermochemistry) دراسة تأثيرات الحرارة التي تصاحب التفاعلات الكيمياوية وتكوين المحاليل وتغيرات الحالة مثل الانصهار والتبخر. إن التغير الحراري الذي يصاحب التفاعلات الكيميائية يصنف إلى نوعين:

الأول: التفاعلات الماصة للحرارة Endothermic Reactions وهي التفاعلات التي يصاحبها امتصاص الحرارة من المحيط مثل تجزؤ بخار الماء:

$$H_2O_{(g)} + H_{2(g)} \rightarrow \frac{1}{2} O_{2(g)}\ \Delta H_{291} = 241.75 \text{ كيلو جول} \qquad 4-1$$

وفي هذه الحالة يتم امتصاص حرارة من المحيط وتكتب ΔH بإشارة موجبة.

والثاني التفاعلات الباعثة للحرارة Exothermic Reactions وهي التفاعلات التي تحرر حرارة مثل حرق غاز الهيدروجين:

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(g)}\ \Delta H_{291} = -241.75 \text{ كيلو جول} \qquad 4-2$$

وفي هذه الحالة تتحرر حرارة من النظام لذلك تكتب ΔH بإشارة سالبة.

2-4 حرارة التفاعل الكيمياوي: Heat of Chemical Reaction

يعتمد تغير كمية الحرارة على التفاعل فيما لو كان تحت ضغط ثابت أو حجم ثابت وكما سيناقش ذلك في الفقرة التالية من هذا الفصل. وبما أن العديد من التفاعلات تجرى عادة بثبوت الضغط الجوي فمن المعتاد إعطاء كمية الحرارة الرمز Q_P في هذه الحالة، وهي الحرارة الممتصة بثبوت الضغط وهذه بالطبع تمثل ΔH، أي الزيادة في المحتوى الحراري بثبوت الضغط أو تحت الظروف نفسها. تدعى ΔH هذه بحرارة التفاعل Heat of reaction وتمثل الفرق بين المحتويات الحرارية لنواتج التفاعل والمواد المتفاعلة بثبوت الضغط ودرجة حرارة معلومة وبحالة فيزياوية معروفة لكل مادة.

تعين كمية الحرارة بثبوت الحجم Q_V أو (ΔU) مباشرة من قيم (Q_P) أو ΔH إذا علم التغير بالحجم ΔV بثبوت الضغط كما سنرى ذلك في الفقرة القادمة من هذا الفصل.

يتمثل تغير الحرارة الذي يصاحب التفاعل الكيمياوي مثلا بين الكاربون الصلب (الكرافيت) وغاز الأوكسجين بدرجة 298.15 كلفن بالمعادلة الكيميا حرارية الاتية:

$$C_{(graphite)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} \quad \Delta H_{298} = -393.5 \text{ كيلو جول} \qquad 4-3$$

وهذا معناه، عند تفاعل 12 غراما من الكاربون الصلب (الكرافيت) و32غرام من غاز الأوكسجين تفاعلا تاماً بدرجة 298.15 كلفن يتكون 44غرام من غاز ثاني اوكسيد الكاربون بثبوت الضغط وينقص المحتوى الحراري بمقدار 393.5 كيلو جول لأن إشارة ΔH سالبة كما ذكر في الفقرة4-1 من هذا الفصل.

تستخدم الرموز (s) و(g) و(ℓ) للتعبير عن حالة المادة الكيمياوية التي تشترك بالتفاعل إذا كانت صلبه أو غازيه أو سائله على التوالي.

3-4 حرارة التفاعل بثبوت الحجم وثبوت الضغط

Heat of Reaction at constant volume and pressure

كما ذكر في الفقرتين السابقتين من هذا الفصل بان حرارة التفاعل الكيمياوي تعتمد على ظروف العملية التي تنجز بها. هناك ظرفان خاصان ومهمان في هذه الدراسة:

الأول: حصول التفاعل عند حجم ثابت: إذا ثبت حجم النظام فليس هناك شغل منجز عليه، عندئذ يصبح قانون الثرموديناميك الأول كما يأتي:

$$\Delta U = Q_v \qquad 4-4$$

هذا معناه أن حرارة التفاعل المقاسة عند حجم ثابت تكون مساوية بالضبط إلى التغير في الطاقة الداخلية لنظام التفاعل. يطبق هذا الظرف بصورة تقريبية ممتازة عندما تنجز العملية في مسعر التفجير Bomb calorimeter وحصول التفاعل عند ثبوت الضغط، وهناك مساعر كثيرة تعمل بثبوت الضغط الجوي عندئذ:

$$\Delta H = Q_P \qquad 4-5$$

أي أن حرارة التفاعل المقاسة تحت ضغط ثابت تكون مساوية بالضبط إلى التغير في المحتوى الحراري لنظام التفاعل. عند الحصول علي قيمة (ΔU) من المسعر الوعائي يمكن حساب (ΔH) بموجب المعادلة 4-6:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \qquad 4-6$$

تعني $\Delta(PV)$ أن التغير في (PV) يكون للنظام برمته أو بخاصة حاصل ضرب (PV) للنواتج مطروحا منه حاصل ضرب (PV) للمواد المتفاعلة للتفاعل الكيمياوي الخاص.

إذا كانت جميع المواد المتفاعلة والناتجة بطور السائل أو الصلب تكون قيم تغير (PV) قليلة جداً خلال التفاعل شريطة أن الضغط واطئ (ضغط جو واحد أو ما يقاربه). في هذه الحالة تصبح قيمة $\Delta(PV)$ عادة قليلة بالمقارنة مع قيم ΔH عندئذ يمكن إهمالها، وتحت هذا الشرط تتساوى على وجه التقريب قيم Q_V و Q_P. لكن في التفاعلات التي تجري تحت الضغوط العالية، مثل تلك التي تجري في قاع المحيط، تكون قيمة غير قليلة $\Delta(PV)$ ولا يمكن إهمالها حتى في المحيطات الكثيفة.

تعتمد قيم ΔPV لتفاعلات الغازات على التغير بعدد مولات الغاز نتيجة للتفاعل، لذا وبموجب معادلة الغاز المثالي:

$$\Delta(PV) = \Delta n(RT) \qquad 4-7$$

واستناداً إلى المعادلة 4–6 وبعد إدخال المعادلة 4-7 فيها ينتج ما يأتي:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n(RT) \qquad 4-8$$

يجب الملاحظة بأنه لا يمكن إنجاز تفاعل بثبوت الضغط ودرجة الحرارة أو ثبوت الحجم ودرجة الحرارة وبالوقت نفسه يتطلب من الشروط الابتدائية والنهائية للضغط والحجم ودرجة الحرارة أن تكون نفسها في كلتا الحالتين. لذلك تصبح المعادلة 4-8 في حالتها العامة كما يأتي:

$$Q_P = \Delta U_p + \Delta(PV) \qquad 4-9$$

أي ان:

$$\Delta H_v = Q_v + V(\Delta P) \qquad 4-10$$

معتمدة بذلك على اختيار إجراء التجربة بثبوت الضغط أو بثبوت الحجم.

تساوي (Δn) في المعادلة 4-8 عدد مولات النواتج بطور الغاز فقط مطروحا منها عدد مولات المواد الابتدائية بطور الغاز أيضا. فمثلا في التفاعل الآتي:

$$SO_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow SO_{3(g)} \qquad 4-11$$

تساوي ΔU المقاسة بالمسعر الوعائي -97.03 كيلو جول عند 298 كلفن. يمكن حساب ΔH للتفاعل وكالآتي:

$$\Delta n = 1 - \left(1 + \frac{1}{2}\right) = 1 - 1 - \frac{1}{2} = -\frac{1}{2} \qquad 4-12$$

وبموجب المعادلة 4-8 ينتج ما يأتي:

$$\Delta H = \Delta U - \frac{1}{2}RT \qquad 4-13$$

$$\Delta H = (-97.03) - \frac{1}{2}(0.0083)(298)$$

$\Delta H = -98.27$ كيلو جول

نلاحظ عدم وجود اختلاف كبير بين النتيجتين.

4-4 قانون هيس: Hess's Law

لغرض حساب حرارة التفاعل يكون من الضروري كتابة المعادلة الكيمياوية الدقيقة للتفاعل وتعيين حالات جميع المواد المتفاعلة والناتجة ودرجة الحرارة التي تم بها التفاعل. بما أن أغلب التفاعلات الكيمياوية تدرس جوهريا تحت ضغط ثابت لذلك فمن المعتاد أن تمثل ΔH حرارة التفاعل كما هو مبين في التفاعل الآتي:

$$CO_{2(g)} + H_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \quad \Delta H_{298} = 41.16KJ \qquad 4-14$$

(1.0) (1.0) (1.0) (1.0)

جو جو جو جو

نلاحظ ان التفاعل الموضح بالمعادلة 4-14 يبين حالة المواد المتفاعلة والناتجة من التفاعل وكذلك ظروف التفاعل من ضغط ودرجة حرارة إضافة إلى نوع التفاعل فيما اذا كان ماصا للحرارة Endothermic او باعثا للحرارة Exothermic

لا تعتمد ΔH و ΔU على المسار الذي يسلكه التفاعل استنادا إلى قانون الثرموديناميك الأول، أي لا تعتمد على التفاعلات الوسيطة والتي يمكن أن تحدث، وبناءاً على ذلك تمت صياغة ذلك بقانون هيس Hess's، والذي يسمى أيضاً بقانون ثبوت مجموع الحرارة (The law of constant heat summation) وبموجب ذلك يمكن حساب حرارة التفاعل لتفاعل ما من تفاعلات أخرى مختلفة.

يعد قانون هيس التطبيق العملي للقانون الأول للثرموديناميك وتم وضعه من قبل العالم هنري هيس (1802–1850) والذي ينص على:

(الانثالبية القياسية للتفاعل الكلي هي عبارة عن مجموع الانثالبيات القياسية للتفاعلات الفردية التي يتضمنها التفاعل الكلي).

وبصيغة أخرى

(الانثالبية القياسية للتفاعل الكلي هي نفسها سوءا أنجزت في مرحلة واحدة أو عدة مراحل).

لتوضيح ذلك يمكن أن نأخذ المثال الآتي:

إذا كان لدينا تفاعل بين المادة A والمادة B وفق المعادلة الآتية:

$$A + B \rightarrow X \qquad \Delta H_1 = -10\ KJ\ mol^{-1} \qquad 4-15$$

وإذا افترضنا أن المادة الناتجة X تتفاعل مع جزيئه أخرى من A لتعطي ناتج آخر (Y) وحسب المعادلة الآتية:

$$A + X \rightarrow Y \qquad \Delta H_2 = -20\ KJ\ mol^{-1} \qquad 4-16$$

واستناداً إلى قانون هيس فإن التفاعل الكلي يمكن كتابته وفق المعادلة الآتية:

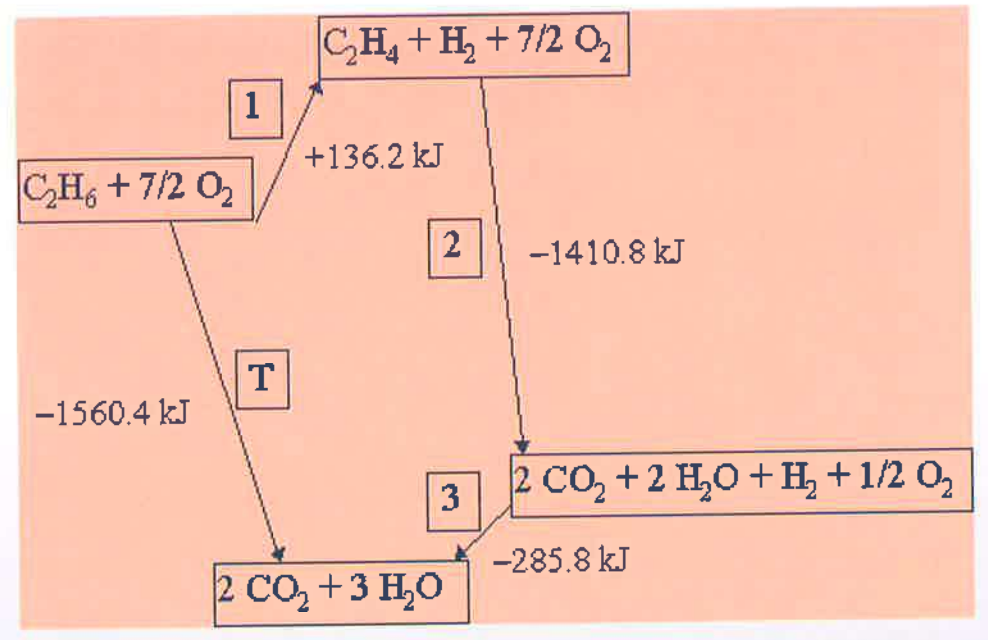
$$2A + B \rightarrow Y \qquad \Delta H_3 = -30\ KJ\ mol^{-1} \qquad 4-17$$

حيث تم جمع المعادلتين 4-15 والمعادلة 4-16 لكي ينتج التفاعل الكلي في المعادلة 4-17.

يمكننا باستخدام قانون هيس أن نقيس انثالبية التفاعلات بصورة غير مباشرة.

أ- المخطط الموضح بالشكل 4-1 يوضح احتراق الايثان بثلاث خطـوات وهي (1 و2 و3) حيث ان التغير بالانثالبية يساوي:

136.2 - 1410.8 - 285.8 = 1560.4 kJ



شكل 4-1 مخطط احتراق الايثان بخطوة واحدة T وعدة خطوات 1 و2 و3

وعند حصول التفاعل بخطوة واحدة وهي (T) فان قيمة الانثالبية تساوي ايضا 1560.4 كيلو جول، وهذا ما يثبت صحة قانون هيس.

ان التغير في المحتوى الحراري (الانثالبية) للتفاعل بأخذ صيغ مختلفة وكـل صيغة من هذه الصيغ يعتمد على نوع التفاعل وسيتم التطـرق الى بعـض انـواع الانثالبيات.

5-4 المحتوى الحراري للتكوين (انثالبية التكوين)
Enthalpy of Formation

إن الحالة القياسية (Standard state) لأية مادة كيمياويه هي تلك التي تكون بها المادة مستقرة بدرجة 298.15 كلفن وضغط جو واحد، مثل الأوكسجين $O_{2(g)}$ والزئبق $Hg_{(\ell)}$ والكبريت $S_{(s)}$ كبلورات معينيه، لذلك تعد المحتويات الحرارية للعناصر الكيمياوية في تلك الحالات القياسية مساوية إلى الصفر.

يعرف المحتوى الحراري القياسي للتكوين او الانثالبية القياسية للتكوين Standard Enthalpy of Formation $\Delta H^{\theta}{}_{f}$ لأي مركب بأنه التغير الحاصل في الانثالبية عند تكون مول واحد من ذلك المركب من عناصره الأولية، إذ تكون جميع المواد المتفاعلة والناتجة في حالتها القياسية وكما هو مبين أدناه:

$$S + O_2 \rightarrow SO_2 \ \Delta H^{\theta}{}_{298} = -296.9 \text{ كيلو جول} \qquad 4-18$$

$$Al + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow Al_2O_3 \ \Delta H^{\theta}{}_{298} = -1669.8 \text{ كيلو جول} \qquad 4-19$$

تدل الإشارة θ على اليمين أعلى ΔH^{θ} بأنه ΔH^{θ} هنا تمثل المحتوى الحراري القياسي، أي أن ضغط المواد المتفاعلة والمواد الناتجة يساوي الضغط الجوي. يبين الجدول 4-1 قيم المحتويات الحرارية القياسية $\Delta H_f{}^{\theta}$ للتكوين بدرجة 298.15 كلفن لبعض المواد الكيمياوية المحسوبة من الفرق بين المحتويات الحرارية القياسية لتكوين المواد الناتجة والمتفاعلة.

جدول 4-1 المحتويات الحرارية القياسية للتكوين بدرجة (298.15) كلفن

المركب	الحالة	ΔH^{θ}_{298} كيلو جول مول[1-]	المركب	الحالة	ΔH^{θ}_{298} كيلو جول مول[1-]
H_2O	غاز	241.826 -	H_2S	غاز	20.63 -
H_2O	سائل	285.830 -	H_2SO_4	سائل	814.00-
H_2O_2	غاز	133.2 -	SO_4	غاز	296.80-
HF	غاز	271.1 -	SO_3	غاز	395.70-
HCl	غاز	92.312 -	CO	غاز	110.523-
HB	غاز	36.48 -	CO_2	غاز	393.513-
HI	غاز	26.48 -	$COCl_2$	سائل	205.9 -
HIO_3	صلب	238.6 -	S_2Cl_2	غاز	28.85 -
NO	غاز	90.25 +	NH_3	غاز	46.11 -
N_2O	غاز	82.05 -	HN_3	غاز	294.10 +

إن اغلب المعلومات الكيميا حرارية تم الحصول عليها من قياسات حرارات الاحتراق (Heat of Combustion)، فإذا علمت قيم حرارات تكوين المواد الناتجة المحترقة يمكن عندئذ حساب حرارة تكوين المركب من حرارة الاحتراق وكما هو موضح في المثال الآتي:

$$C_2H_6 + \frac{7}{2}O_3 \rightarrow CO_2 + 3H_2O_{(\ell)}$$

$$\Delta H_{298} = -1560 KJ \qquad 4-20$$

$$C_{(graphite)} + O_2 \rightarrow CO_2 \ \Delta H_{298} = -393.5\ KJ \qquad 4-21$$

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O_{(\ell)} \quad \Delta H_{298} = -285.8\ KJ \qquad 4-22$$

$$C + 3H_2 \rightarrow C_2H_6 \quad \Delta H_{298} = -285.8\ KJ \qquad 4-23$$

يبين الجدول 4-2 قيم المحتويات الحرارية لتكوين بعض المواد الهيدروكاربونية بطور الغاز.

جدول 4-2 قيم المحتويات لتكوين بعض المواد الهيدروكاربونية بطور الغاز

المادة	الصيغة الكيميائية	ΔH°_{298} كيلو جول مول-1	المادة	الصيغة الكيميائية	ΔH°_{298} كيلو جول مول-1
الميثان	CH_4	- 74.75	سز -2- بيوتين	C_4H_8	- 5.81
الإيثان	C_2H_6	- 84.48	ترانس- بيوتين	C_4H_8	- 9.78
البر وبان	C_3H_8	- 103.60	2- مثيل بروبين	C_4H_8	- 13.41
n- بيوتان	C_4H_{10}	- 124.30	استيلين	C_2H_2	+ 226.9
ايسوبيوتان	C_4H_{10}	- 131.20	مثيل استيلين	C_3H_4	+ 185.4
الاثيلين	C_2H_4	+ 52.58			
البروبيلين	C_3H_6	+ 20.74			
1- بيوتين	C_4H_8	+ 1.60			

عند تغير حالة تجمع جزيئات المادة من شكل إلى آخر مثل تغير حالة الكبريت من الشكل البلوري المعيني (Rhombic) الى الشكل الموشوري أحادي الميل (Monoclinic) يجب إدخال الحرارة الكامنة (Latent heat)، وكما يأتي:

$$S_{\text{معيني}} + O_2 \rightarrow SO_2 \quad \Delta H^\theta_{298} = -296.9 \text{ KJ} \qquad 4-24$$

$$S_{\text{معيني}} \rightarrow S_{\text{موشوري}} \quad \Delta H^\theta_{298} = +0.29\ KJ \qquad 4-25$$

$$S_{\text{موشوري}} + O_2 \rightarrow SO_2 \quad \Delta H^\theta_{298} = -297.19 \text{ KJ} \qquad 4-26$$

6-4 حرارة الاحتراق Heat of Combustion

تحترق المركبات العضوية التي تحتوي على الاوكسجين والهيدروجين والكاربون بغاز الأوكسجين مكونة ثاني اوكسيد الكاربون والماء. تعرف حرارة الاحتراق (Heat of Combustion) بأنها التغير بالمحتوى الحراري الذي يصاحب احتراق كامل لمول واحد من المادة فإذا كانت جميع المواد المشتركة بالتفاعل في حالاتها القياسية تسمى عندئذ بحرارة الاحتراق القياسية (Standard heat of combustion) ويرمز لها بالرمز $\Delta H^{\theta}{}_{298}$ إذا كانت درجة حرارة الاحتراق مساوية إلى 25 مئوي يبين الجدول 4-3 حرارات الاحتراق القياسية لبعض المواد العضوية.

إن حرارات احتراق البروتينات والمواد الكاربوهيدراتية والشحوم (أساسيات المواد الغذائية) مهمة جداً من الناحية الغذائية. وقد ذكر في الفقرة 4-4 من هذا الفصل كيفية استخدام حرارة الاحتراق لحساب حرارة تكون المادة العضوية التي لا يمكن تعيينها بصورة مباشرة.

جدول 4-3 حرارات الاحتراق القياسية لمول واحد بدرجة 25 مئوي

المادة	الحالة	$\Delta H^{\theta}{}_{298}$ (كيلو جول) مول$^{-1}$	المادة	الحالة	$\Delta H^{\theta}{}_{298}$ (كيلو جول) مول$^{-1}$
الميثان	غاز	-882.70	حامض الخليك	سائل	-864.19
الاثيلين	غاز	-1398.83	خلات الاثيل	سائل	-236.19
الايثان	غاز	-1546.46	البنزين	سائل	-323.51
الاستيلين	غاز	-1288.45	حامض البنزويك	صلب	-320110
الكحول الاثيلي	سائل	-1355.15	نفثالين	صلب	-5108.68
الكحول الميثيلي	سائل	-720.30	سكروز	صلب	-5595.24

7-4 حرارة المحلول: Heat of Solution

في العديد من التفاعلات الكيمياوية تكون إحدى المواد المتفاعلة أو أكثر في المحلول, وتعد دراسات حرارة المحلول Heat of Solution من أهم فروع الكيمياء الحرارية ويجب هنا التفريق بين حرارة المحلول التكاملية Integral Heat of Solution وحرارة المحلول التفاضلية Differential Heat of Solution.

تعرف حرارة المحلول التكاملية بأنها:

التغير في الانثالبية عند إضافة مول واحد من المذاب إلى n_1 مول من المذيب.

أما حرارة المحلول التفاضلية فتعرف بأنها التغير في الانثالبية عند إذابة مول واحد من المذاب في كمية كبيره من المحلول، بحيث أن إضافة مول أخر من المذاب لن يؤدي إلى تغير التركيز بصوره واضحة.

لا يمكن قياس حرارة المحلول التفاضلية بطريقة عملية مباشرة، ولكن يمكن حسابها من المعلومات المتوفرة عن حرارة المحلول التكاملية. تأثير حرارة تكون محلول يحتوي على m مول من المذاب و 1000غم من المذيب تساوي $m\Delta H$ حيث أن ΔH هي حرارة المحلول التكاملية لكل مول من المذاب. إذا رسمنا هذه الكمية من التغير في الحرارة مقابل عدد مولات المذاب m فان الميل في لتركيز معين هو تأثير الحرارة لمول واحد من المذاب، أو هو حرارة المحلول التفاضلية $d(m\Delta H)/dm$ عند ذلك التركيز.

من المعلوم عند تحضير حامض الكبريتيك المخفف يصبح المحلول حارا عندما يضاف الحامض المركز للماء تدريجيا مع الرج ثم يصبح معدل التسخين بنهاية الإضافة اقل بكثير من ذلك عند بدأ الإضافة وبخاصة عندما يضاف حامض الكبريتيك المركز إلى محلول الحامض المركز في الماء. يمكن كتابة معادلة هذا التغير عند إضافة مول واحد من الحامض السائل إلى (n_1) من مولات الماء كما يأتي:

$$H_2SO_{4(\ell)} + n_1(H_2O)_\ell \rightarrow H_2SO_4(n_1(H_2O)_\ell \qquad 4-27$$

إن التغير في المحتوى الحراري لهذا التفاعل (ΔHs) لمول واحد من حامض الكبريتيك يدعى بحرارة المحلول التكاملية لمول واحد من حامض الكبريتيك وبدلالة الكسور المولية (χ).

$$\chi_2(H_2SO_4) = \frac{1}{(n_1+1)} \qquad 4-28$$

$$\chi_1(H_2O) = \frac{n_1}{(n_1+1)} \qquad 4-29$$

يبين الجدول 4-4 حرارة المحلول (ΔHs) لسلسلة من قيم مختلفة لـــ(n_1) ويلاحظ من الجدول بأن ازدياد قيمة (n_1) يؤدي بالمحلول النهائي أن يكون أكثر تخفيفا، أي تزداد قيمة $(-\Delta Hs)$ لكل مول من حامض الكبريتيك بصورة ثابتة إلى أن تصل إلى القيمة المحددة وهي 96.19- كيلو جول مول$^{-1}$ والتي تدعى بحرارة المحلول التكاملية للتخفيف المطلق أو اللانهائي Integral Heat of Solution at infinite dilution .

تعرف حرارة المحلول التكاملية عند التخفيف اللانهائي بانها التغير في الانثالبية عند إذابة مول من المذاب في كمية من المذيب حيث ان أي تخفيف آخر للمحلول لا يؤدي الى أي تغير في الانثالبية ومثال على ذلك:

$$KCl_{(s)} + H_2O_{(\ell)} \rightarrow KCl_{(aq)} \quad \Delta H = -18.5 kJmol^{-1} \qquad 4-30$$

حيث ان aq وهي اختصار لكلمة aqueous وتعني مائي ومعناها انه محلول مائي مخفف لدرجة بحيث ان أي اضافة أخرى من الماء سوف لن تؤدي إلى تغير الانثالبية، وبمعنى آخر ان القيمة ($-18.5\ kJmol^{-1}$) تمثل الانثالبية التكاملية للمحلول عند التخفيف اللانهائي لمول واحد من KCl.

يعطي الفرق بين حرارات المحلول التكاملية لتركيزين مختلفين حرارة التخفيف (Heat of dilution) ومثال على ذلك:

$$H_2SO_4\left(\frac{n_1}{n_2} = 1.0\right) \rightarrow H_2SO_4\left(\frac{n_1}{n_2} = 0.5\right) \qquad 4-31$$

$$\Delta H_{\text{تخفيف}} = (-58.03) - (28.07) = -29.96 KJmol^{-1} H_2SO_4$$

أو

$$H_2SO_4(1.0H_2O) + 4(H_2O) \rightarrow H_2SO_4(5.0H_2O)$$

$$\Delta H = -29.96 KJmol^{-1} \qquad 4-32$$

جدول 4-4 حرارات المحلول التكاملية

$$H_2SO_{4(\ell)} + n_1(H_2O)_\ell \rightarrow H_2SO_4(n_1(H_2O)_\ell$$

$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\text{مول } H_2O}{\text{مول } H_2SO_4}$	$\Delta -H_{S\,(298.15)}$ of H_2SO_4 كيلو جول مول$^{-1}$
0.5	15.73
1.0	28.07
1.0	27.07
1.5	36.90
2.0	41.62
5.0	58.03
5.0	58.03
10.0	67.03
50.0	73.35
100.0	73.97
1000.0	78.58
10000.0	87.07
100000.0	93.64
∞	96.19

تدعى ΔH_S المبينة في الجدول 4-4 بحرارات المحلول التكاملية لأنها تمثل مجموع جميع (ΔH) عند إضافة H_2SO_4 للمحاليل التي تتغير أجزاء تركيبها من الماء النقي إلى التركيز النهائي (n_1) مول من الماء لكل مول من حامض الكبريتيك.

إذا قيس التغير في المحتوى الحراري لكل مول من حامض الكبريتيك المتسبب عند إضافة الحامض إلى المحلول الذي يحتوي على الحامض والماء بتركيب ثابت معرف مثلا (n_1) من مولات الماء و (n_2) من مولات حامض الكبريتيك.

يعتمد التغير في المحتوى الحراري لهذه العملية على التركيب المعرف ولذلك يمكن كتابته كدالة لـــ (n_1) و (n_2) أي (n_1,n_2) ΔH_2 ، تعرف هـذه الكمية بحـرارة المحلول التفاضلية لحامض الكبريتيك عنـد تركيـب معـرف، ولكـن مـن الناحيـة العملية لا يمكن إذابة حامض الكبريتيك بمحلول يحتوي على حامض الكبريتيك والماء بدون التغير في تركيب المحلول، لذلك يجب تعريف الحرارة التفاضلية بأنها حدود الكمية $(\Delta H / \Delta n_2)$ بثبوت (n_1) واقتراب (Δn_2) من الصفر، أي:

$$\Delta H_2 \ \lim_{\Delta n_2 \to 0} \left(-\frac{\Delta H}{\Delta n_2}\right) n_1 + \left(-\frac{\partial \Delta H}{\partial n_2}\right) n_1 \qquad 4-33$$

يمكن اشتقاق العلاقة بين حرارات المحلول التكاملية والتفاضلية كما يـأتي:

تعتمد (ΔH) التكاملية على عدد مولات المكونين (n_1) و (n_2)، أي:

$$\Delta H_s = \Delta H_s (n_2, n_1) \qquad 4-34$$

يصبح التغير بثبوت درجة الحرارة والضغط كما يأتي:

$$d(\Delta H_s) = \left(\frac{\partial \Delta H_1}{\partial n_1}\right) dn_1 + \left(\frac{\partial \Delta H_2}{\partial n_{21}}\right) dn_2 \qquad 4-35$$

وبإدخال المعادلة 4-33 في المعادلة 4-35 ينتج ما يأتي:

$$d(\Delta H_s) = \Delta H_1 \, dn_1 + \Delta H_2 \, dn_2 \qquad 4-36$$

تكامل المعادلة 4-36 بثبـوت (n_1)، (n_2) وكـذلك (ΔH_1) و(ΔH_2) يعطـي المعادلة 4-37.[1]

$$\Delta H_s = n_1 \Delta H_1 + n_2 \Delta H_2 \qquad 4-37$$

يمكــن الحصــول علــى قيمــة ΔH_1 عنــد معرفــة قــيم ΔH_s و ΔH_2 من المعادلة 4-37.

الجدول 4-5 يوضح حرارة المحلول لبعض المحاليل المائية، حيث يلاحظ بعضها باعث للحرارة والأخر ماص للحرارة.

جدول 4-5 حرارة المحلول لبعض المحاليل المائية

المذاب	الناتج	حرارة المحلول
		أ- باعثة للحرارة
$CH_2O_2(l)$	$H^+(aq)+CHO_2^-(aq)$	-0.86 kJ/mol
$C_2H_4O_2(l)$	$H^+(aq)+C_2H_3O_2^-(aq)$	-1.5 kJ/mol
$CH_4O(l)$	$CH_4O(aq)$	-0.2 kJ/mol
$CaCl_2(s)$	$Ca^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq)$	-82.9 kJ/mol
$CaCl_2(s)$	$CaCl_2{\cdot}2H_2O(aq)$	-240 kJ/kg
$Ca(OH)_2(s)$	$Ca^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$	-16.2 kJ/kg
$CO_2(g)$	$CO_2(aq)$	-19.4 kJ/mol
$H_2O_2(l)$	$H_2O_2(aq)$	-3.5 kJ/mol
$H_2O(l)$	$H^+(aq)+OH^-(aq)$	-58 kJ/mol
$H_2SO_4(l)$	$2H^+(aq)+ SO_4^{2-}(aq)$	-96.2 kJ/mol
$MgSO_4(s)$	$Mg^{2+}(aq)+ SO_4^{2-}(aq)$	-91.2 kJ/mol
$HCl(g)$	$H^+(aq)+Cl^-(aq)$	-74.8 kJ/mol
$HClO_4(l)$	$H^+(aq)+ClO_4^-(aq)$	-88.8 kJ/mol
$HNO_3(l)$	$H^+(aq)+NO_3^-(aq)$	-33.3 kJ/mol
$KOH(s)$	$K^+(aq)+OH^-(aq)$	-56 kJ/mol
$LiBr(s)$	$Li^+(aq)+Br^-(aq)$	-49 kJ/mol
$LiBr{\cdot}H_2O(s)$	$Li^+(aq)+Br^-(aq)$	-23 kJ/mol
$LiBr{\cdot}2H_2O(s)$	$Li^+(aq)+Br^-(aq)$	-9 kJ/mol
$LiCl(s)$	$Li^+(aq)+Cl^-(aq)$	-37 kJ/mol

المذاب	الناتج	حرارة المحلول
$LiOH(s)$	$Li^{+}(aq)+OH^{-}(aq)$	-23.6 kJ/mol
$NaOH(s)$	$Na^{+}(aq)+OH^{-}(aq)$	-44.3 kJ/mol
$NH_3(g)$	$NH_3(aq)$	5 kJ/mol
$O_2(g)$	$O_2(aq)$	-11.7 kJ/mol
$SO_2(g)$	$SO_2(aq)$	-39.5 kJ/mol
		ب- ماصة للحرارة
$C_{12}H_{22}O_{11}(s)$	$C_{12}H_{22}O_{11}(aq)$	5.4 kJ/mol
$C_6H_{12}O_6(s)$	$C_6H_{12}O_6(aq)$	11 kJ/mol
$C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O(s)$	$C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O(aq)$	19 kJ/mol
$CO(NH_2)_2(s)$	$CO(NH_2)_2(aq)$	15 kJ/mol
$KBr(s)$	$K^{+}(aq)+Br^{-}(aq)$	20 kJ/mol
$KCl(s)$	$K^{+}(aq)+Cl^{-}(aq)$	17 kJ/mol
$KClO_3(s)$	$K^{+}(aq)+ClO_3^{-}(aq)$	42 kJ/mol
$KMnO_4(s)$	$K^{+}(aq)+ MnO_4^{-}(aq)$	44 kJ/mol
$KNO_3(s)$	$K^{+}(aq)+NO_3^{-}(aq)$	35 kJ/mol
$NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O(s)$	$NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O(aq)$	150 kJ/kg

4-18 المحتوى الحراري وطاقات الأواصر Heat content and bond energy

يمكن اعتبار حرارة تكوين الجزيئة صفة أضافية للأواصر التي تكون الجزيئة وتدعى هذه الصفة بطاقة الآصرة Bond Energy أو المحتوى الحراري للآصرة Bond Enthalpy فعند انكسار أصرة بين ذرتين مثل:

$$A_{(g)} + B_{(g)} \rightarrow (A - B)_{(g)} \qquad 4 - 38$$

يمكن تعريف طاقة الآصرة بأنها التغير بالطاقة عند الصفر المطلق أو($\Delta H_{\circ}$) التغير بالمحتوى الحراري عند الصفر المطلق($\Delta H_{\circ}$)، وهذان التعريفان مفيدان عند مناقشة التركيب الجزيئي الذي يعنى أحيانا بالمعلومات الطيفية لطاقات تفكك الجزيئات. ويمكن تعريف طاقة الآصرة بأنه التغير بالمحتوى الحراري عند درجة (298.15) كلفن $\Delta H_{298.15}$، وهذا التعريف يعد مناسبا جدا للاستخدام في المعلومات الكيميا حرارية وحسابات حرارات التفاعل. واستنادا إلى التعريف الأخير تعرف طاقة الآصرة ΔH (A-B)للآصرة (A-B) بأنها $\Delta H_{298.15}$ للتفاعل أعلاه وتمثل بصورة أدق المحتوى الحراري للآصرة، وتعرف بأنها معدل كمية الطاقة للمول الواحد اللازمة لكسر آصرة معينة في الجزيئة وتكوين الذرات أو الجذور الحرة وبموجب ذلك تساوي طاقة آصرة (C-H) ربع كمية الطاقة اللازمة لتفكك مول واحد من جزيئة الميثان إلى ذرة الكاربون وذرات الهيدروجين بطور الغاز، أي أن الطاقات اللازمة لرفع أربع ذرات هيدروجين من جزيئة الميثان هي طاقات مختلفة وما هو موضح أدناه، ولذلك تعرض طاقات الآصرة بصورة عامة بشكل متوسط قيم تلك الطاقات ولهذا السبب تختلف هذه الطاقات من مركب إلى آخر للآصرة نفسها:

$$CH_4 \rightarrow CH_3 + H \qquad \Delta H_{298.15} = 422\ KJmol^{-1} \qquad 4-39$$

$$CH_3 \rightarrow CH_2 + H \qquad \Delta H_{298.15} = 364\ KJmol^{-1} \qquad 4-40$$

$$CH_2 \rightarrow CH + H \qquad \Delta H_{298.15} = 385\ KJmol^{-1} \qquad 4-41$$

$$CH \rightarrow C + H \qquad \Delta H_{298.15} = 335\ KJmol^{-1} \qquad 4-42$$

تمثل هذه القيم الموضحة مقابل كل معادلة من المعادلات أعلاه، قيما تقريبية لأنه من الصعب الحصول على معلومات دقيقة جداً في هذا الخصوص. يمثل الجدول 4-5 متوسط قيم طاقات الآصرة المنفردة لبعض الأواصر الكيمياوية.

جدول 4-5 متوسط قيم طاقات الآصرة لبعض الأواصر الكيميائية/ كيلو جول مول$^{-1}$

الآصرة	الطاقة	الآصرة	الطاقة	الآصرة	الطاقة
H - S	339	C - I	240	O - Cl	203
H - I	299	C - Br	276	O - F	185
H - Br	366	C - Cl	328	O - O	139
H - Cl	432	C - F	441	F -I	258
H - F	563	C - O	351	F - Br	237
H - O	463	C - N	391	F - Cl	254
H - N	319	C - C	348	F - F	153
H - C	413	N - Cl	200	Cl - I	210
H - H	436	N - F	270	Cl - Br	219
C - S	259	N – N	161	Cl - Cl	243

وكما يمثل الجدول 4-6 قيم طاقات الآصرة المنفردة والمزدوجة والثلاثية لبعض المركبات الكيمياوية.

جدول 4-6 قيم طاقات الأصرة المنفردة والمزدوجة والثلاثية لبعض المركبات

الأصرة	الطاقة	الأصرة	الطاقة	الأصرة	الطاقة
$N \equiv N$	946	$H_3C - CH_3$	268	H3C – F	452
$CH \equiv CH$	962	$H_2N - NH_2$	243	H3C – I	234
$N \equiv CH$	937	HO – HO	21	Br – I	178
O =C	1075	$H_3C - Cl$	349	Br – Br	193
$H_2C = CH_2$	682	$H_2N - Cl$	251	I – I	151
$CH_2 = O$	732	HO - Cl	251	Si – Si	177
O = O	498	$H_2N - H$	431	S – S	213
O = NH	481	HO – H	498		
HN = NH	458	$H_3C - NH_2$	331		
$H_2C = NH$	644	$H_3C - OH$	381		

يوضح المثال الآتي استخدام طاقات الأصـرة لحسـاب المحتـوى الحـراري القياسي لتكون المركب الكيمياوي والمثال هو تكون جزيئة الكحول الاثيلي:

H H
| |
H – C – C – O – H
| |
H H

الاصرة	الطاقة بوحدة كيلو جول
1(C –C)	384
5 (C – H)	5 x 413
1(C – O)	351
1 (O - H)	463

$$C_{(g)} + O_{(g)} + 6H_{2(g)} \rightarrow C_2H_5OH$$

$$\Delta H_{298.15} = -3227KJ \qquad 4-43$$

ومن قيم المحتويات الحرارية لتكون الذرات (Atomization)

$$C_{2\text{كرافيت}} \rightarrow 2C_{(g)} \qquad 2 \times 717 = 1434 \qquad 4-44$$

$$\frac{1}{2}O_2 \rightarrow O \qquad 249 \qquad 4-45$$

$$3H_2 \rightarrow 6H \quad \frac{6 \times 218}{2991\ KJ} = 1308 \qquad 4-46$$

فلذلك:

$$2C_{\text{كرافيت}} + \frac{1}{2}O_2 + 3H_2 \rightarrow C_2H_5OH_{(g)} \qquad 4-47$$

$$\Delta H_{298.15} = -3227 + 2991 = -236 \ \text{كيلو جول} \qquad 4-48$$

إن القيمة التجريبية للمحتوى الحراري القياسي تساوي-237kJ ويعني هذا أن هناك توافقاً كبيراً بين القيمة التجريبية والقيمة المحسوبة من التفاعلات الكيمياوية.

4- 9 حرارة التعادل Heat of Neutralisation

تعرف حرارة التعادل Heat of Nutralisation بأنها التغير الحاصل عندما يعادل مكافئ غرامي واحد من الحامض مكافئ غرامي من القاعدة أو بالعكس في محلول مخفف. مثال على حرارة التعادل ما يأتي:

$$HNO_{3(aq)} + NaOH_{(aq)} \rightarrow NaNO_{3(aq)} + H_2O_{(\ell)} \qquad \Delta H = -57.22 kJmol^{-1} \quad 4-49$$

$$HNO_{3(aq)} + KOH_{(aq)} \rightarrow KNO_{2(aq)} + H_2O_{(\ell)} \qquad \Delta H = -57.98 kJmol^{-1} \quad 4-50$$

$$HCl_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \rightarrow NaCl_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \qquad \Delta H = -57.18 kJmol^{-1} \quad 4-51$$

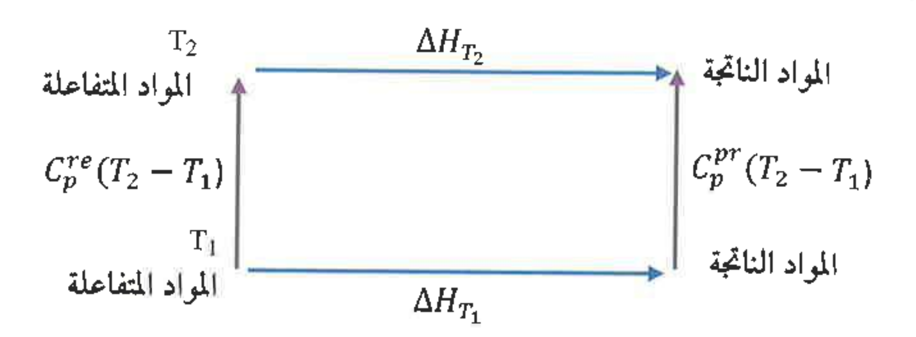
$$HCl_{(aq)} + LiOH_{(aq)} \rightarrow LiCl_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \qquad \Delta H = -57.27 kJmol^{-1} \quad 4-52$$

ان حرارة التعادل للحامض القوي والقاعدة القوية هو بحدود $-57\ kJ_{mol}^{-1}$ بغض النظر عن القاعدة او الحامض المقابل لها. ان هذه الحقيقة تم تفسيرها بشكل مرض بالاستناد إلى نظرية التأين Ionization Theory

10-4 تأثير درجة الحرارة على الانثالبية :

Effect of Temperature on Enthalpy

تقاس في بعض الأحيان ΔH لتفاعل ما بدرجة حرارة واحدة والمطلوب معرفة قيمتها بدرجة أخرى كما هو مبين في الشكل التخطيطي الآتي:



يفترض في هذا الشكل التخطيطي أن السعات الحرارية (C_p) ثابتة بمدى درجات الحرارة وتمثل (C_p^{re}) مجموع السعات الحرارية لجميع المواد المتفاعلة بمعادلة الاتحاد الجزيئي للتفاعل و (C_p^{pr}) مجموع السعات الحرارية للمواد الناتجة.

استنادا إلى القانون الأول للثرموديناميك فإن:

$$\Delta H_{T_2} + Cp^{re}(T_2 - T_1) = Cp^{pr}(T_2 - T_1) + \Delta H_{T1} \qquad 4-53$$

$$\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1} = (Cp^{pr} - Cp^{re})(T_2 - T_1) \qquad 4-54$$

$$\frac{\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1}}{T_2 - T_1} = (Cp^{pr} - Cp^{re}) \qquad 4-55$$

خلال الحدود $(T_2 - T_1) \to 0$ أي عند اقتراب $(T_2 - T_1)$ من الصفر يعطي الفرق في المعادلة 4-55 الهيئة التفاضلية الآتية:

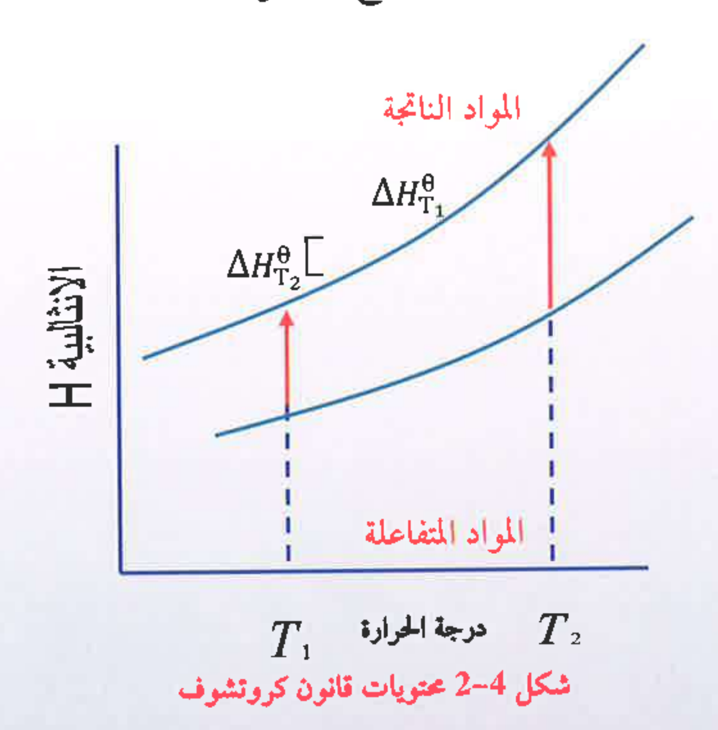
$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_p \qquad 4-56$$

لقد اشتقت هذه المعادلات لأول مرة من قبل العالم كروتشوف عام 1858م وسميت باسمة (معادلة كروتشوف Kirchhoff's Equation) وتوضح

بأن معدل تغير الانثالبية لتفاعل ما مع درجة الحرارة يساوي الفرق بين السعات الحرارية للمواد الناتجة والمواد المتفاعلة.

هنالك تبسيط واحد قد يؤدي إلى الخطأ في هذه المعالجة. بما أن السعات الحرارية بالحقيقة تتغير مع درجة الحرارة فغالبا ما يكون من الدقة الكافية استخدام متوسط قيمة السعة الحرارية على مدى درجات الحرارة قيد الدرس.

يوضح الشكل 4-2 محتويات قانون كروتشوف Kirchhoff's Law. عندما تزداد درجة الحرارة فإن الانثالبية للمواد الناتجة والمواد المتفاعلة تزداد ولكن زيادتها ليست متساوية كما موضح بالشكل.



شكل 4-2 محتويات قانون كروتشوف

إن التغير بالانثالبية الكلية للتفاعل يعكس الفرق بين انثالبيات المواد الناتجة والمواد المتفاعلة:

$$\Delta H = H_{(product)} - H_{(reactant)} \qquad 4-57$$

ومثالاً على استخدام المعادلة 4-56 هو التفاعل الآتي:

$$H_2O_{(g)} \rightarrow H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \qquad \Delta H_{291} = 241.75J \qquad 4-58$$

والمطلوب حساب ($\Delta H_{298.15}$) بمدى درجات الحرارة القليل تكون قيم (C_P) الفعالة لكل مول كالآتي:

$$C_P(H_2O)=0.03356, C_P(H_2)=0.02883 \text{ , } C_P(O_2) = 0.02912KJ\ K^{-1}mol^{-1}$$

$$\Delta C_P = C_P(H_2) + \frac{1}{2}C_P(O_2) - C_P(H_2O) \qquad 4-59$$

$$C_P = 0.02883 + 0.02192 - 0.03356 = 0.02439\ KJ\ K^{-1}\ mol^{-1}$$

بتطبيق المعادلة 4-56

$$\frac{\Delta H298 - 241.75}{298 - 291} = 0.02439 \qquad 4-60$$

$$\Delta H_{298} = 7(0.02439) + 241.75$$

ΔH_{298} = 241.921 كيلو جول

يتطلب تكامل المعادلة بدقة أكثر تعبيرات السعة الحرارية للمواد الناتجة والمتفاعلة بمدى درجات الحرارة قيد الاهتمام. ويمكن تمثيل المعلومات التجريبية للسعة الحرارية كما يأتي:

$$C_p = a + bT + CT^2 + \dots\dots \qquad 4-61$$

توافق الحدود الثلاث للمعادلة 4-61 المعلومات التجريبية بنسبة خطأ تتراوح حوالي 0.5٪ ضمن درجات الحرارة من 273 إلى 1500 كلفن.

$$\int_{\Delta H_1}^{\Delta H_2} d(\Delta H) = \int_{T_1}^{T_2} C_p \, dT \qquad 4-62$$

وبإدخال المعادلة 4−61 بالمعادلة 4−62 ينتج الآتي:

$$\Delta H_T = \int_{T_1}^{T_2} \left(A + BT + CT^2 \dots\right) \, dT \qquad 4-63$$

$$X\Delta T = \Delta H^{\circ} + AT + \frac{1}{2}BT^2 + \frac{1}{3}CT^3 + \dots\dots\dots \qquad 4-64$$

تمثل A وB و C مجاميع (a) و (b) و (c) في المعادلة 4-61 و(ΔH°) ثابت التكامل. إن قياس ΔH بدرجة حرارة معلومة يجعل حساب (ΔH°) ممكنا بموجب المعادلة 4-64 ولذلك يمكن حساب ΔH بأي درجة حرارة من المعادلة 4-64 ضمن مدى فعالية معادلات السعة الحرارية.

4-11 المسعرية Calorimetry

المسعرية Calorimetry هي علم قياس حرارة التفاعلات الكيميائية والتغيرات الفيزيائية والسعة الحرارية. يستخدم المسعر لقياس المسعرية.

المسعر Calorimeter هـو الـه لقيـاس المسـعرية. ان كلمـة Calorimeter مشتقة من الكلمة اللاتينية Calor والتي تعني حرارة، وبذلك Calorimeter تعني مقياس الحرارة.

يتم حساب كمية الحرارة عند حصول التفاعل داخل المسعر وفـق المعادلـة الاتية:

$$Q = mc\Delta t \qquad 4-65$$

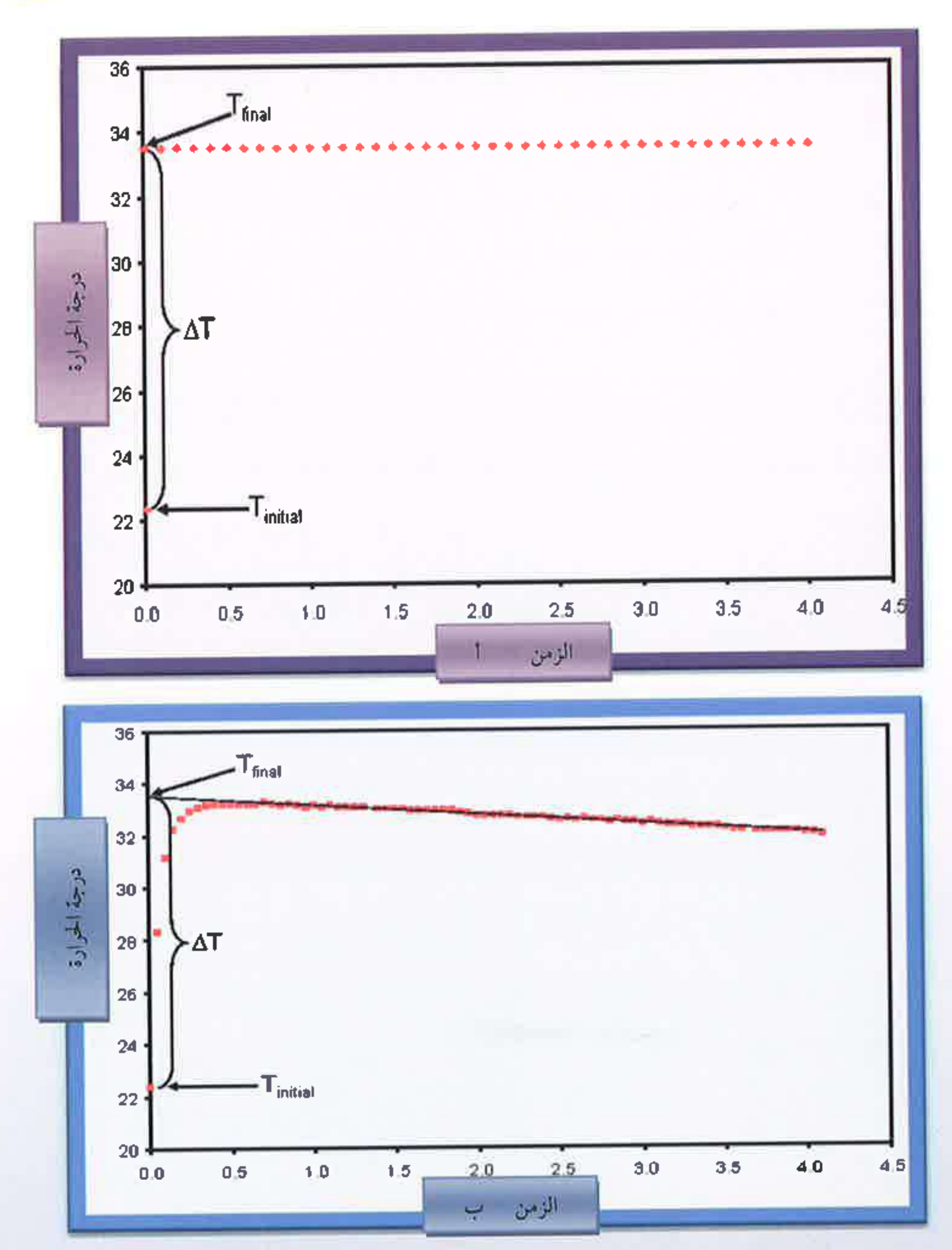
حيـث تمثـل Q الـتغير في كيميـة الحـرارة و m هـي كتلـة المـادة في المحـيط وc السعة الحرارية النوعية و Δt يمثل الفرق مابين درجتي حرارة المحيط قبل وبعد التفاعل.

ولحساب الانثالبية المولارية نستخدم المعادلة الاتية:

$$Q = n\Delta H \qquad 4-66$$

حيث تمثل n عدد مولات المادة المتفاعلة.

يتضح من المعادلتين 4-65و 4-66 بان قيمة الـتغير بدرجـة الحـرارة عامـل مهم جدا لحساب انثالبية التفاعل. الشكل 4-3 أ يمثل التغير بدرجة حرارة المحيط في بداية التفاعل وعند نهايته، حيث نلاحظ بقاء درجة الحرارة النهائية ثابتـة مـع مرور مدة من الزمن. يمثل الشكل 4-3 أ مسعرا تام العزل، وهـذا هـو افـتراض نظري. ان الحقيقة هي غير ذلك حيث نرى تغير بدرجة الحرارة النهائية مع مرور الزمن وذلك بسبب تسرب درجة الحرارة إلى الخارج (لاحظ الشكل 4-3 ب).



شكل 4-3 تغير درجة الحرارة مع الزمن لتفاعل باعث للحرارة في أ- مسعر تام العزل (نظري) ب- مسعر حقيقي

12-4 أنواع المساعر: Types of Calorimeter

هنالك أنواع مختلفة من المساعر، وتصنف حسب الغرض الـذي تسـتخدم من اجله إلى الأنواع الآتية:

1- مساعر التفاعل الكيميائي Reaction calorimeters .

2- مسعر الضغط الثابت Constant-pressure calorimeter

3- مسعر المسح التفاضلي Differential scanning calorimeter

4- مسعر التسحيح المتماثل حراريا Isothermal titration calorimeter

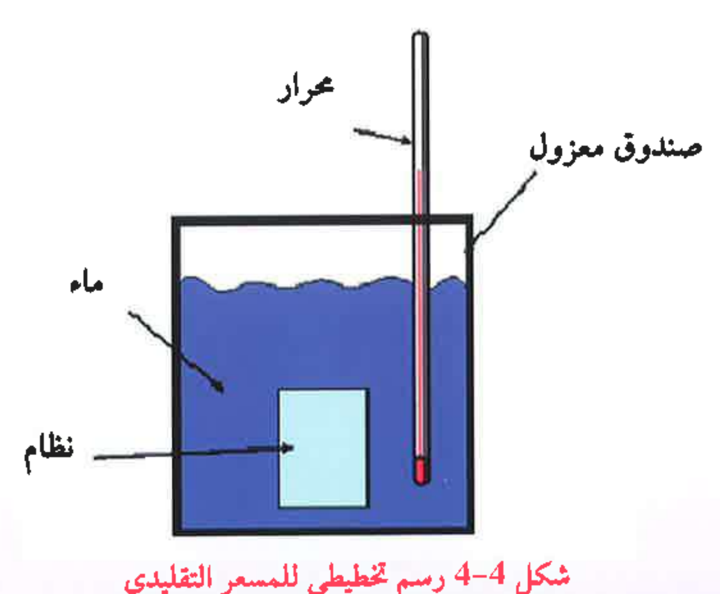
5- مسعر الاشعة السينية X-ray microcalorimeter

6- مسعر الدقائق عالية الطاقة High-energy particles calorimeter

هنالك نـوع آخر من المساعر المايكرويـة يدعى مسعــر الجريـان المستمــر Continuous Flow Calorimeter يتم قياس حـرارة التفاعـل بهـذه النـوع مـن المساعر وذلك بالسماح لمحلولي التفاعل المتوازنين حرارياً بالمرور خلال أنبـوبتين من البلاتين وبعدها يتم جمع المحلولين بتجويف المزج وعنـدها يـتم قيـاس الـتغير بدرجة الحرارة عند انتهاء التفاعل.

الشكل 4-4 يبين الرسم التخطيطي للمسـعر التقليـدي حيـث أن المسعر محاط بوعاء خارجي مصنوع من مواد تضـمن عـزلا تامـا عـن المحيط الخـارجي لضمان عدم تسرب الحرارة من والى النظام. يملأ الوعاء بالماء، لضمان اكبر عزل عن المحيط (يستخدم الماء عـادة في المسـاعر وذلـك لان سـعته الحراريـة النوعيـة عالية، Specific heat capacity وهذا يعني قدرة الماء على حفظ كمية كبيرة من الحرارة دون حصول تغير كبير في درجة الحرارة، ويعني هذا أيضا قدرة الماء على إطلاق كمية كبيرة من الحرارة دون حصول تغير كـبير في درجـة الحـرارة). يـتم

تحريك الماء باستمرار ويتم قياس الفرق بين درجتي الحرارة قبل وبعد إجراء التفاعل بواسطة محرار مثبت داخل الماء. يتم معايرة الجهاز بإجراء تفاعل معلوم درجة الحرارة.



شكل 4-4 رسم تخطيطي للمسعر التقليدي

4-13 العلاقة ما بين ΔU و ΔH

Relationship between ΔU and ΔH

في مساعر التفجير وأنواع المساعر الأخرى يتم إجراء التفاعل عند حجم ثابت لذلك فإن قياس التغير بالطاقة الداخلية يعود إلى ΔU ، صممت بعض المساعر لإجراء التفاعل تحت ضغط ثابت عندئذ يمكن قياس ΔU .

من المعلوم أن الحصول على القيمة الثانية باستخدام المعادلة الآتية:

$$\Delta H=\Delta U+\Delta(PV) \qquad 4-67$$

إذا كانت جميع المواد المتفاعلة والناتجة من التفاعل بالحالة السائلة أو الصلبة فإن التغير بالحجم يكون صغيراً جدا وبذلك يمكن إهمال قيمة الحد (ΔPV) وبذلك تكون ΔU مساوية إلى ΔH. إن حجم مول واحد من المادة الصلبة أو السائلة غالباً ما يساوي 1دسم[3] وأن التغير بالحجم يساوي تقريباً اقل من 0.01 دسم[3] أي أنه أقل من 1٪ عندما يكون الضغط 1 بار والتغير بالحجم يساوي 0.01 دسم[3] فإن:

$$\Delta(PV)=100000\ pa\times 16^{-5} m^3 mol^{-1} = 1 Jmol^{-1} \qquad 4-68$$

إن هذا التغير بالطاقة والذي يساوي 1 جول مول[1-] هو قليل جداً عند المقارنة بقياسات ΔH أو ΔU وهو أقل من الخطأ التجريبي Experimental Error وعليه يمكن إهماله وبذلك فإن القياس عند ضغط ثابت أو حجم ثابت لا يغير من قيمة ΔH أو ΔU.

إذا كان واحدا أو جميع المواد المتفاعلة أو الناتجة من التفاعل بالحالة الغازية فإن كمية ΔH سوف تختلف كثيراً عند قيمة ΔU وذلك لأن التغير بالحجم سيكون كبيراً. على سبيل المثال فإن الاحتراق الكامل للايثانول في حالته السائلة بكمية كافية من الأوكسجين وفق المعادلة الآتية:

$$C_2H_5OH_{(l)} + 3O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{2(g)} + 3H_2O_{(l)} \qquad 4-69$$

نجد أن قيمة ΔU تساوي 1364470- جول مول[1-]، في حين أن قيمة ΔH تساوي 1366950- جول مول[1-] وبذلك نرى بأن الفرق يساوي 2880 جول مول[1-] وهذا الفرق كبير بحيث لا يمكن إهماله.

امثلة الفصل الرابع

مثال 4–1: اذا علمت ان حرارة احتراق الاثيلين عند 17م° وعند ثبوت الحجم تساوي -332.19 كيلو سعرة. احسب حرارة الاحتراق تحت ضغط ثابت. افرض ان الماء المتكون في الحالة السائلة.

$$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$$
$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$
$$\Delta n = -2$$
$$\Delta H = -332.19 + (-2 \times 1.98 \times 10^{-3} \times 290.15)$$
$$\Delta H = -331KCal$$

مثال 4–2: حرارة احتراق أول اوكسيد الكاربون عند حجم ثابت وعند درجة حرارة 17م° تساوي -283.3 كيلو جول. احسب حرارة الاحتراق تحت ضغط ثابت.

$$CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$$
$$\Delta n = -\frac{1}{2}$$
$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$
$$\Delta H = -283.3 + (-\frac{1}{2} \times 0.0083 \times 290.15)$$
$$\Delta H = -284.5KJ$$

مثال 4-3: مقلاة يحوي باطنها على 125غم من النحاس. احسب الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارتها من 25م° إلى 100م° اذا علمت إن الحرارة النوعية للنحاس تساوي 0.387 جول غم$^{-1}$ كلفن$^{-1}$.

$$\Delta T = 100 - 25 = 75\overset{\circ}{C}$$
$$= 348.15K$$
$$Q = C \times m \times \Delta T$$
$$= 0.387 \times 125 \times 348.15$$
$$= 16841.7J = 16.84\ KJ$$

مثال 4-4: احسب انثالبية احتراق الكاربون الصلب وفق المعادلة الآتية:

$$C_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)}$$

اذا كانت لديك المعادلات الاتية:

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} \qquad \Delta H = -393.5\ KJ$$

$$CO_{2(g)} \rightarrow \frac{1}{2}O_{2(g)} \qquad \Delta H = 283.0\ KJ$$

عند جمع المعادلتين نحصل على المعادلة الآتية:

$$C_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)} \qquad \Delta H = -110.5\ KJ$$

مثال 4-5: اذا كانت لديك المعادلات الآتية:

1- $2\ O_{(g)}$	$\rightarrow O_{2(g)}$	-249 kJ/mol
2- $H_2O_{(l)}$	$\rightarrow H_2O_{(g)}$	44 kJ/mol
3- $2\ H_{(g)} + O_{(g)}$	$\rightarrow H_2O_{(g)}$	-803 kJ/mol
4- $C_{(graphite)} + 2O_{(g)}$	$\rightarrow CO_{2(g)}$	-643 kJ/mol
5- $C_{(graphite)} + O_{2(g)}$	$\rightarrow CO_{2(g)}$	-394 kJ/mol
6- $C_{(graphite)} + 2H_{2(g)}$	$\rightarrow CH_{4(g)}$	-75 kJ/mol
7- $2\ H_{(g)}$	$\rightarrow H_{2(g)}$	-436 kJ/mol
8- $H_2O_{(l)}$	$\rightarrow H_2O_{(g)}$	41 kJ/mol

احسب انثالبية احتراق مول واحد من غاز الميثان بكمية كافية من الاوكسجين.

من المعلوم ان احتراق مول واحد من غاز الميثان في كمية كافية من الاوكسجين يكون حسب المعادلة الآتية:

$$CH_{4(g)} + 2\ O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + H_2O_{(g)},$$

المعادلة الأخيرة يمكن الحصول عليها من الآتي:

$$2(3) + (4) - (6) - 2(7) -2(1)$$

وبذلك نحصل على الآتي:

$$CH_{4(g)} + 2\ O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + H_2O_{(g)} \qquad -804\ KJ/\ mol$$

مثال 4-6: احسب انثالبية التفاعل الآتي:

$$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow 2HCl_{(g)}$$

اذا اعطيت التفاعلات الآتية:

$$1.\ NH_{3\,(g)} + HCl_{(g)} \rightarrow NH_4Cl_{(s)} \qquad -176\ KJ$$

$$2.\ N_{2\,(g)} + 3H_{2\,(g)} \rightarrow 2NH_{3\,(g)} \qquad -92\ KJ$$

$$3.\ N_{2\,(g)} + 4H_{2\,(g)} + Cl_{2\,(g)} \rightarrow 2NH_4Cl_{(s)} \qquad -629\ KJ$$

يمكن الحصول على معادلة التفاعل من الآتي:

$$(3) - 2\,(1) - (2) = -185KJ$$

وبذلك نحصل على:

$$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow 2HCl_{(g)} \qquad \Delta H = -185\ KJ$$

مثال 4–7: جد انثالبية تكوين غاز البروبان من تفاعل الكاربون مع الهيدروجين اذا كانت لديك المعادلات الكيميائية الآتية:

$$1\text{-}\ C_{(\text{كرافيت})} + O_{2\,(g)} \rightarrow CO_{2\,(g)} \qquad \Delta H = -394\ KJ$$

$$2\text{-}\ C_3H_{8\,(g)} + 5O_{2(g} \rightarrow 3CO_{2\,(g)} + 4H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = -2220\ KJ$$

$$3\text{-}\ H_{2\,(g)} + 1/2O_{2\,(g)} \rightarrow H_2O_{(l)} \qquad \Delta H = -286\ KJ$$

اولا يجب كتابة معادلة تكوين البروبان:

$$3C_{(\text{كرافيت})} + 4H_{2\,(g)} \rightarrow C_3H_{8\,(g)} \qquad \Delta H = ?$$

ثم بعدها يتم إجراء العمليات الرياضية بالمعادلات الثلاثة الموجودة في السؤال لغرض الحصول على معادلة تكون غاز البروبان من الكاربون والهيدروجين.

يمكن الحصول على معادلة التفاعل من الاتي:

$$3\,(1) - 2 + 4\,(3) = 106\ KJ$$

وبذلك نحصل على:

$$3C_{\text{(كرافيت)}} + 4H_{2\,(g)} \longrightarrow C_3H_{8\,(g)} \qquad \Delta H = -106\ KJ$$

مثال 4-8: اذيب 0.860 غم من بروميد النحاس ($CuBr_2$) في 100 مل من الماء، وقد لوحظ تغير درجة حرارة الماء من 23.1م إلى 23.41م. احسب حرارة المحلول اذا علمت ان الحرارة النوعية للماء تساوي 4.184 جول غم$^{-1}$ م$^{-1}$.

$$CuBr_2 \rightarrow Cu^{2+} + 2Br^-$$

$$Q = (\text{mass})(\text{specific heat})(\Delta T)$$

$$Q = (100.860)(4.184)(23.41 - 23.10)$$

$$Q = (100.860)(4.184)(0.31)$$

$$Q = 130.8\ J$$

ان ازدياد درجة الحرارة بعد الاذابة يعني ان التفاعل باعث للحرارة اي ان التغير بالانثالبية يكون سالب:

$$\Delta H = \frac{-Q}{mol}$$

أي أن:

$$mol\ CuBr_2 = 0.860 \times \frac{1}{223.35} = 0.00385\ mol$$

لذلك:

$$\Delta H = \frac{-(130.8)}{0.00385} = 33974 \times \frac{1}{1000} = -33.974 KJ/mol$$

وبذلك فان حرارة المحلول تساوي:

$\Delta H_{solu} = -3.4 \times 10^4$ J/mol or –34kJ/mol

مثال 4–9: احسب حرارة المحلول عند اذابة 1.893غم من فلوريد الليثيوم في 250 مل من الماء، علما بان درجة حرارة الماء تغيرت من 23.69 الى 19.59م عند الاذابة.

$LiF \rightarrow Li^+ + F^-$

نحسب عدد مولات فلوريد الليثيوم:

$$1.893 \times \frac{1}{25.94} = 0.07298 mol\ LiF$$

يتم احتساب كمية الحرارة كما يأتي:

Q = (mass solution)(specific heat water)(ΔT)

Q = (251.9)(4.184)(23.69 – 19.59)

Q = (251.9)(4.184)(4.10)

Q = 4321 J

حرارة المحلول موجبة لان درجة الحرارة قلت بعد الإضافة، لذلك:

$$\Delta H = \frac{+Q}{mol} = \frac{-(4321)}{0.07298} = +59.211 J\ mol^{-1} = +5.92 \times 10^4 Jmol$$

$$= +59.21 KJ\ mol^{-1}$$

مثال 4−10: ادعى احد الصناعيين بانه قام بتصنيع نوع من الحلويات تحوي الوجبة منها على 10 سعرات حرارية. تم تحليل هذه الحلوى في احد المختبرات العلمية باستخدام مسعر تفجير سعته الحرارية 8.151 كيلو جول كلفن$^{-1}$. عند حرق وجبة من هذه الحلويات في مسعر التفجير ازدادت درجة حرارة المسعر بمقدار 4.937م°. هل أن الادعاء صحيح؟.

$$Q = C\Delta T$$

$$Q = 8.151 \times 4.937 = 40.24 KJ$$

∴ الادعاء صحيح حيث ان الوجبة الواحدة من الحلوى المصنوعة فيها اقل من 10 سعرات حرارية.

مثال 4−11: اذا علمت ان طاقة الاصرة H-H وO=O وO-H تساوي 104 و118 و111 كيلو سعرة مول$^{-1}$ على التوالي. احسب حرارة التفاعل الآتي:

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(g)}$$

الاواصر المتكونة	الاواصر المتكسرة
$2(O\text{-}H) = 222\ k\ Cal\ mol^{-1}$	$1\ (H\text{-}H) = 104\ k\ Cal\ mol^{-1}$ $\frac{1}{2}\ (O{=}O) = 59\ k\ Cal\ mol^{-1}$
$222\ K\ Cal\ mol^{-1}$	$163\ K\ Cal\ mol^{-1}$

$$\Delta H_{re} = 163 - 222 = -59 \quad K\,Cal\,mol^{-1}$$

∴ التفاعل باعث للحرارة وانثالبيته تساوي 59 كيلو سعرة مول$^{-1}$.

مثال 4-12: احسب طاقة الأصرة في HCl اذا علمت ان طاقة الآصرة H-H تساوي 433 كيلو جول مول$^{-1}$ وCl-Cl تساوي 242 كيلو جول مول$^{-1}$ اذا علمت ان حرارة تكوين غاز HCl تساوي -91 كيلو جول مول$^{-1}$.

$$\frac{1}{2}H_{2(g)} + \frac{1}{2}Cl_{2(g)} \rightarrow HCl_{(g)}$$

الاواصر المتكسرة	الاواصر المتكونة
$\frac{1}{2}$(H-H)=216.5k Cal mol^{-1}	1(H-Cl)=X
$\frac{1}{2}$ (Cl-Cl)=121 k Cal mol^{-1}	
337.5	X

$$\Delta H = 337.5 - X$$
$$-91 = 337.5 - X$$
$$X = 337.5 + 91 = 428.5 \quad KJ mol^{-1}$$

الفصل الخامس

CHAPTER FIVE

القانون الثاني للثرموديناميك

Second Law of Thermodynamics

الفصل الخامس

القانون الثاني للثرموديناميك

Second Law of Thermodynamics

5-1 مقدمة	Introduction
5-2 العمليات التلقائية والعمليات غير التلقائية	Spontaneous and Non-spontaneous Processes
5-3 الانتروبي	Entropy
5-4 الدورة الثرموديناميكية	Thermodynamics' Cycle
5-5 القانون الثاني للثرموديناميك	Second Law of Thermodynamics
5-6 الانتروبي كدالة للحالة وانتروبي الغاز المثالي	The Entropy as a state Function and the Entropy of Ideal Gas
5-7 الانتروبي كدالة للضغط ودرجة الحرارة	Entropy as a Function of Pressure and Temperature
5-8 الأهمية الفيزياوية والأساس الجزيئي للانتروبي	
5-9 دورة كارنوت	The Carnot Cycle
5-10 الماكنة الحرارية والمضخة الحرارية	
5-11 كفاية الماكنة	Efficiency of Engine
5-12 الثلاجة المنزلية	Domestic Refrigerator
5-13 المضخات الحرارية	Heat Pumps
5-14 شروط الاتزان	The Condition of Equilibrium
5-15 طاقة كيبس	Gibbs Energy
5-16 طاقة هلمهولتز	Helmholtz energy
5-17 التفسير الجزيئي لطاقة كيبس	Molecular interpretation of Gibbs energy

5-18 طاقات كيبس للتكوين	Gibbs energies of formation
5-19 طاقة كيبس والشغل الرجوعي	Gibbs energy and reversible work
5-20 علاقات ماكسويل	Maxwell relations
5-21 الضغط الفعال والنشاطية	Fugacity and Activity
5-22 معادلة كيبس وهلمهولتز	The Gibbs – Helmholtz equation
أمثلة	Examples

الفصل الخامس

القانون الثاني للثرموديناميك

Second Law of Thermodynamics

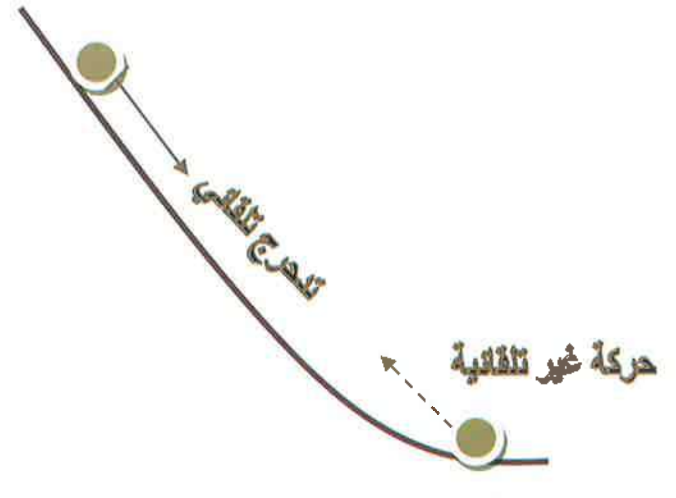
1-5 مقدمة: Introduction

يختص القانون الثاني للثرموديناميك Second Law Of Thermodynamics بالتعامل مع العمليات الكيميائية والفيزيائية التي تحصل بصورة تلقائية Spontaneously.تسمى العمليات التلقائية بالعمليات الطبيعية Natural Processes. إن عملية انتقال الحرارة من جسم حار إلى جسم بارد يمكن أن تحصل بصورة طبيعية، ولكن عملية انتقال الحرارة من جسم بارد إلى جسم حار لا يمكنها أن تحصل بصورة تلقائية ولو أنها لا تخل أو لا تنتهك القانون الأول للثرموديناميك إذا كان القانون الأول يعالج موضوع حفظ الطاقة وتحولها من شكل إلى آخر ويفسر كذلك علاقة الشغل والحرارة فإن القانون الثاني للثرموديناميك يتعلق بفهم التغيرات التي تحصل بصورة تلقائية.

2-5 العمليات التلقائية والعمليات غير التلقائية Spontaneous and Non-spontaneous Processes

هنالك العديد من الأمثلة عن العمليات التي لا تتناقض أو تخل بالقانون الأول للثرموديناميك ولكنها لا يمكن أن تحصل بصورة طبيعية أو تلقائية ومن هذه الأمثلة:

1- لو تصورنا بأن هنالك كرة صلبة موجودة على حافة منحدر وتم إعاقة تدحرجها بواسطة حاجز معين كما موضحة في الشكل 5-1.



شكل 5-1 كرة صلبة على منحدر

نلاحظ بأن تدحرج الكرة سيكون تلقائياً بمجرد أن نرفع الحاجز الذي يمنع تدحرجها وأنها في النهائية ستصل إلى قاع المنحدر؛ أما إذا أردنا أعادة الكرة إلى أعلى المنحدر مرة ثانية فلا يمكن لذلك أن يحصل بصورة تلقائية ويمكن أن يحصل فقط عندما نبذل شغلا يعمل على رفعها وإعادتها إلى مكانها الأصلي.

2- إذا كانت لدينا اسطوانة مقسمة على قسمين متساويين بواسطة صفيحة ذات مسام (Diaphragm) تفصل بين غازين كما موضح بالشكل 5-2، وكان ضغط الغاز على الجانب الأيسر أعلى من ضغط الغاز عن الجانب الأيمن. إذا افترضنا بأننا أزلنا الحاجز أو الصفيحة التي تفصل بين الجانبين فإننا سنحصل على تساو بالضغط Equalization of Pressure على طول الاسطوانة. إذا ما أردنا عكس العملية والعودة إلى الحصول على ضغط عال في احد الجوانب وضغط واطئ على الجانب الآخر. فهل يمكننا عمل ذلك؟

صفيحة ذات مسام

غاز عند ضغط واطي غاز عند ضغط عال

شكل 5-2 اسطوانة مفصولة بصفيحه ذات مسام تحتوي غازين بضغطين مختلفين

إن العملية الأولى والتي حصلنا من خلالها على تساو بالضغط على الجانبين تسمى بالعملية التلقائية Spontaneous Process أو العملية الطبيعية Natural Process أما عملية إعادة النظام إلى حالته الأولى بعد تساوي الضغط تسمى بالعملية غير التلقائية Non-spontaneous Process أو عملية غير طبيعية unnatural Process. نلاحظ أن العملية التلقائية هي عملية غير رجوعية Irreversible. إن عكس العملية أو إعادة الضغط إلى حالته الأولى (لما قبل إزالة الحاجز) يمكن إعادتها ولكن بشرط أن يتم بذل شكل معين لغرض الإعادة لذلك فإن مثل هذه العملية لا يمكن أن تكون تلقائية.

3- عند انتقال الحرارة من طرف قضيب حار إلى طرفه الآخر البارد إلى أن تصبح درجة الحرارة منتظمة على طرفي القضيب Equalization of Temperature، من المهم هنا أن نلاحظ عدم انعكاس هذه العملية تلقائياً حيث لا يمكن للقضيب المعدني الذي له درجة حرارة متساوية على الطرفين أن يصبح احد طرفيه حاراً والآخر بارداً بصورة تلقائية. من جهة

أخرى يمكن لهذه العمليـة أن تعكـس ولكـن بطريـق معـين وهـو السـماح للحرارة بان تمر من احد طرفي القضيب إلى ماكنة يمكنها تحويل الحـرارة إلى شغل بواسطة الاحتكاك ثم يعاد تحويل الشغل إلى كميه مكافئه من الحرارة والتي بدورها تنتقل إلى الطرف الآخـر بحيـث يـبرد الطـرف الـذي تم اخـذ الحرارة منه ويسـخن الطـرف الـذي تم تزويـد الحـرارة لـه، وبهـذا يرجـع القضـيب المعـدني إلى حالتـه الأولى ولكـن العمليـة لم تكـن تلقائيـة (غير طبيعية).

4- إذا عدنا للشكل 5-2 وافترضنا وجود غاز الأوكسجين علـى احـد أطـراف الاسطوانة ووجود غاز النتروجين على الطـرف الآخـر يفصـلهما الحـاجز المسامي، ثم قمنا بإزالة الحاجز المسامي فسيمتزج الغـازان وتحصـل عمليـة المزج هذه بصورة تلقائية. لو فكرنا بإعادة النظام إلـى حالتـه الأولى بحيـث يكون الأوكسجين على طـرف والـنتروجين علـى الطـرف الآخـر وتنتهـي عملية الامتزاج، إن هذه العملية سوف لن تحصل بصورة تلقائية أو طبيعيةً ولكننا إذا قمنا بـبذل شغل على النظام لتمكنا من إعادة النظـام إلى حالتـه الأولى.ولكن هذه العملية تتم بعملية غير تلقائية (غير طبيعيه).

5- يتفاعل غازا الهيدروجين والأوكسـجين لإنتـاج المـاء وذلـك بـإمرار شـرارة كهربائية في مزيج من الغازين وستكون انثالبية التفاعل (ΔH)سـالبه أي أن التفاعل باعث للحرارة Exothermic.

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O \qquad 5-1$$

إن عمليـة إعـادة تكـوين الهيـدروجين والأوكسـجين مـن المـاء المتكـون، وباستخدام الحرارة التي تم إنتاجها من التفاعل ليس بالمستحيل ولكنها تحتاج على

كمية من الشغل يتم بذله على النظام وعليه فإن التفاعل من اليسار على اليمين هو تفاعل تلقائي في حين أن التفاعل المعاكس (من اليمين إلى اليسار) هو غير تلقائي.

المهم في الأمثلة السابقة التي تم ذكرها هو أنه من الواضح وجوب فهم العوامل التي تحسب اتجاه العملية التي بواسطتها يكون التغير تلقائيا.

إن ذلك يتطلب معرفة موقع الاتزان Position of Equilibrium لأن النظام سوف لن يتحرك تلقائيا باتجاه الاتزان (بالرغم من أن ذلك قد يحصل ببطء شديد جداً كما في المثال الخامس، حيث أن وجود الهيدروجين والأوكسجين بمزيج يمكن أن ينتج الماء بصورة تلقائية ولكن ببطء شديد جداً ولكننا قمنا بتعجيل العملية بإمرار الشرارة الكهربائية).

كل هذه الأشياء تم أخذها بنظر الاعتبار في القانون الثاني للثرموديناميك.

3-5 الانتروبي: Entropy

الانتروبي هي المقياس النظري لكمية الطاقة التي لا يمكن أن تتحول إلى شغل ميكانيكي في النظام الثرموديناميكي ويرمز لها بالحرف S، وتعرف في بعض الأحيان بأنها مقياس لعدم انتظام النظام disorder، او هي التي تمنع العمليات إن تكون انعكاسية. تعرف الانتروبي كذلك في بعض المصادر العلمية بأنها الجزء الحاسم في الثرموديناميك الحقيقي.

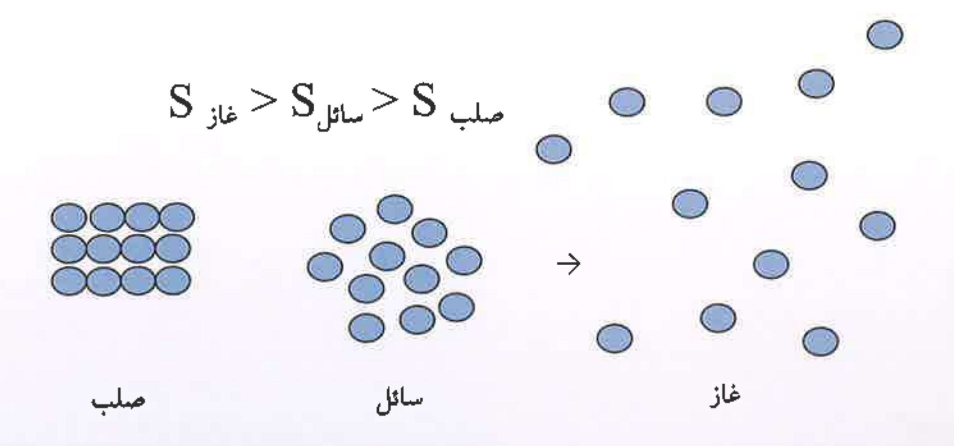
في النظام المعزول تحدد قيمة التغير بالأنتروبي $\Delta S_{\text{isolated system}}$ حسب طبيعة العملية، اذا كانت تلقائية او غير تلقائية او كان النظام في حالة اتزان و كما يأتي:

عند التغيير التلقائي $\Delta S_{\text{isolated system}} > 0$

عند التغيير غير التلقائي $\Delta S_{\text{isolated system}} < 0$

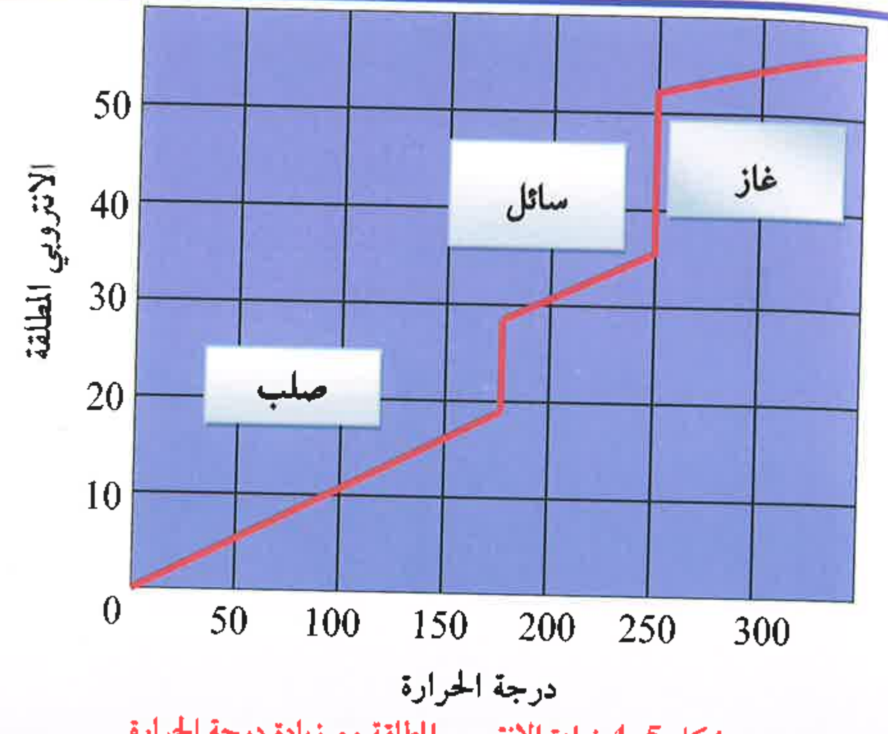
عند الاتزان $\Delta S_{\text{isolated system}} = 0$

عند مقارنة قيمة الانتروبي لمادة معينة في حالتها الغازية والسائلة والصلبة، تكون قيمة الانتروبي في الحالة الغازية كبيرة جدا عند مقارنتها مع الحالة الصلبة، ويعود ذلك الى طبيعة ترتيب دقائق المادة في كل حالة من حالاتها. الشكل 5- 3 يوضح ترتيب دقائق المادة في الحالة الغازية والسائلة والصلبة.



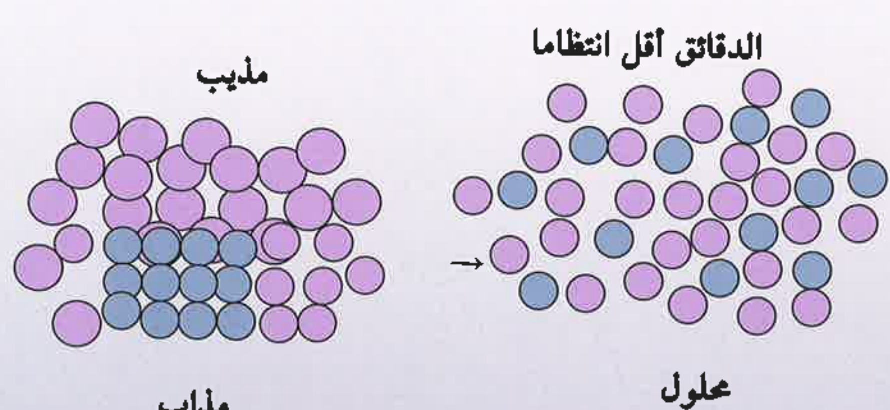
شكل 5-3 ترتيب دقائق المادة في الحالة الصلبة والسائلة والغازية

الانتروبي تزداد بزيادة درجة الحرارة، وهذا ما سيتم التطرق إليه بالتفصيل في الفقرات القادمة ان شاء الله، والشكل 5- 4 يوضح الزيادة في الانتروبي المطلقة لمادة من المواد في الحالة الصلبة والسائلة والغازية وبدرجات حرارية مختلفة.



شكل 5-4 زيادة الانتروبي المطلقة مع زيادة درجة الحرارة

الشكل 5-5 يوضح بان دقائق المادة تصبح اقل انتظاما في المحلـول، وهـذا يعني حصول زيادة في الانتروبي عند إذابة المذاب في المذيب.



شكل 5-5 ترتيب دقائق المذاب والمذيب

4-5 الدورة الثرموديناميكية : Thermodynamics' Cycle

الماكنة الحرارية Heat Engine عبارة عن آلة تأخذ الحرارة من مستودع حار وتحوله إلى شغل (لا تتحول الحرارة بصورة تامة إلى شغل)، ونقل الجزء غير المتحول من الحرارة إلى مستودع بارد، ويتم ذلك خلال دورة كاملة تسمى الدورة الثرموديناميكية Thermodynamics, Cycle.

تتكون الدورة الثرموديناميكية من خمسة عناصر أساسية (لاحظ الشكل 5-6):

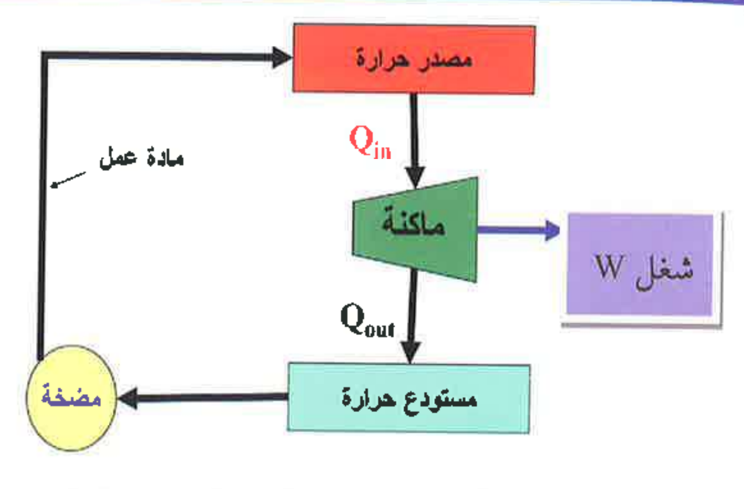
1- مادة التشغيل Working Substance وتمثل الوسط الذي تنتقل الطاقة من خلاله في الدورة.

2- المصدر الحراري Heat Source ويمثل الجزء الذي يقوم بتجهيز الطاقة الحرارية.

3- المستقبل الحراري Heat Receiver ويسمى كذلك المستودع الحراري ويمثل الجزء الذي يمتص الحرارة الفائضة.

4- المضخة Pump وتمثل الجزء الذي يقوم بتدوير مادة التشغيل ويعمل كصمام بين الضغط الواطيء والعالي.

5- الماكنة Engine وتمثل آلة تقوم بتحويل الطاقة الحرارية لمادة التشغيل الى طاقة ميكانيكية مفيدة.



شكل 5-6 أساس عمل الدورة الثرموديناميكية

نلاحظ من الشكل (5-6) ان الحرارة تنتقل من المستودع الحار إلى الماكنة التي تحول هذه الحرارة إلى شغل، وبما ان كمية الحرارة المتحولة إلى شغل هي اقل من الحرارة الواردة من المستودع الحار، فان الفائض ينتقل كحرارة إلى المستودع البارد. من خلال المضخة يتم إعادة مادة العمل، التي انخفضت درجة حرارتها، إلى المستودع الحار وبذلك تكتمل الدورة.

5-5 القانون الثاني للثرموديناميك: Second Law of Thermodynamics

يسمى القانون الثاني للثرموديناميك بقانون الانتروبي The Law of Entropy وهذا القانون اثار جدلا واسعا بين العلماء ويعد القانون الثاني للثرموديناميك مفندا قويا لنظرية التطور. لا يوجد مجال في هذا الكتاب للتوسع اكثر من ذلك سوى اشارة بسيطة وهي ان نظرية التطور تدعي تطور خلق الانسان مع مرور الزمن، في حين ان القانون الثاني للثرموديناميك وبحسابات رياضية دقيقة يثبت ان انتروبي الكون تميل الى الزيادة اي ان الكون يسير في اتجاه

اللانتظام. ان انتروبي الكون وحسب القانون الثاني للثرموديناميك لا يمكن ان تقل، فهي اما ان تزداد، وهذا ما يحصل في العمليات غير الانعكاسية، او ان تبقى كما هي، كما في العمليات الانعكاسية، لاحظ الشكل 5-7 والذي يمثل الشكل التخطيطي للقانون الثاني للثرموديناميك.



اذا كانت العملية انعكاسية (رجوعية) $S_f = S_i$

اذا كانت العملية غير انعكاسية (لا رجوعية) $S_f > S_i$

شكل 5-7 الشكل التخطيطي للقانون الثاني للثرموديناميك

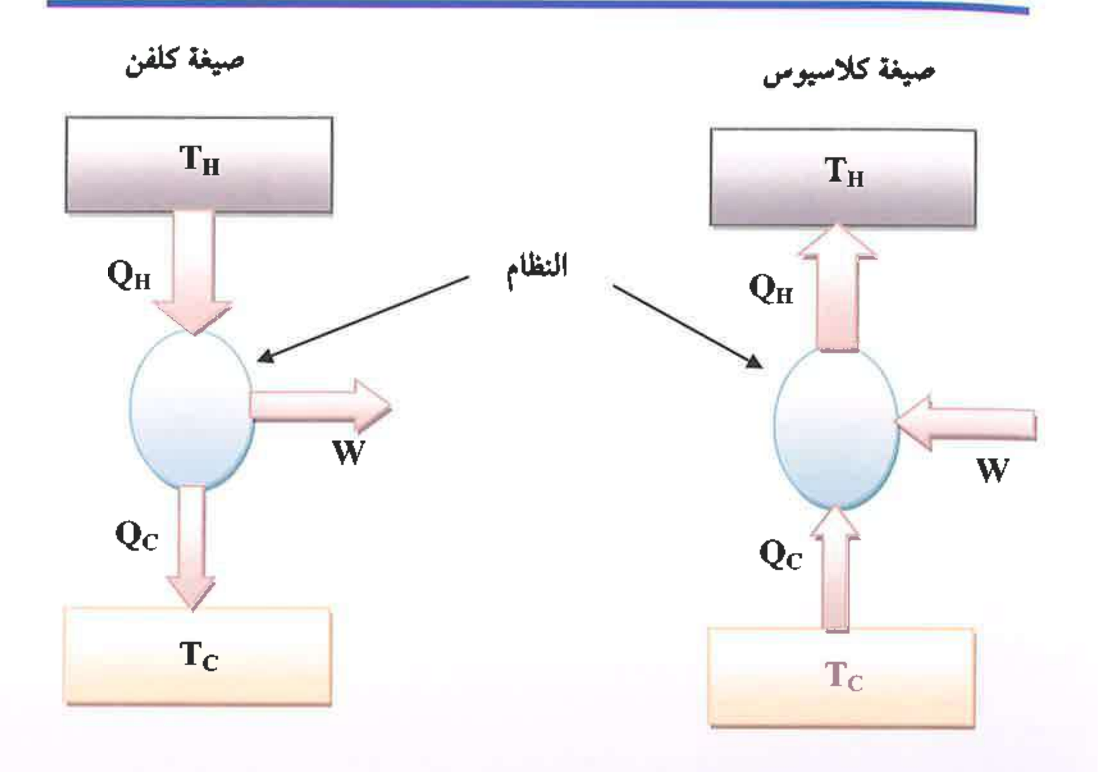
يعبر عن القانون الثاني للثرموديناميك بعدة صيغ، ومن هذه الصيغ الاتية:

اولا: صيغة كلاسيوس (1822-1888) Clausius Statement:

تنص صيغة كلاسيوس على الاتي:

(لا يمكن في دورة ثرموديناميكية نقل الحرارة من مستودع بارد إلى مستودع حار ما لم يتم بنفس الوقت تحويل كمية من الشغل إلى حرارة).

الشكل 5-8 يعبر عن صيغة كلاسيوس، حيث نلاحظ عدم امكانية نقل الحرارة من مستودع بارد إلى مستودع حار دون إدخال شغل محدد لغرض اتمام العملية. التطبيق العملي لذلك هو الثلاجة المنزلية او أجهزة التبريد.



شكل 5-8 صيغة كلاسيوس وصيغة كلفن للقانون الثاني للثرموديناميك

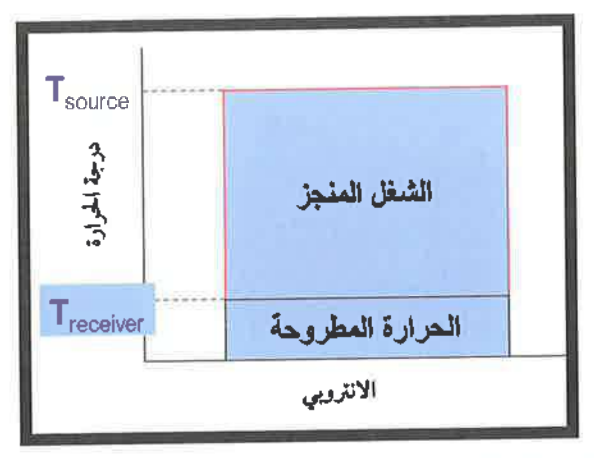
ثانيا: صيغة اللورد كلفن (1907-1824) Lord Kelvin Statement

تنص صيغة لورد كلفن على الآتي:

(في الدورة الثرموديناميكية لا يمكن ان تنتقل الحرارة من المستودع الحار وتتحول إلى شغل بدون ان يتم تحويل جزء من الحرارة الى مستودع بارد).

جاءت هذه الصيغة، كذلك، استنادا إلى التجربة. لكي تحول ماكنة ما الحرارة بصورة مستمرة إلى شغل بدون احداث تغيرات في أجزاء النظام الأخرى، يجب في هذه الحالة أخذ الحرارة من مصدر له درجة حرارة عالية بحيث تحول قسما من تلك الحرارة إلى شغل مكافئ والقسم الثاني ينقل إلى حوض

درجة حرارته أوطأ، لاحظ الشكل 5-8. الشكل 5-9 يوضح كمية الحرارة المطروحة إلى المستودع البارد وهي الحرارة التي لم تتحول إلى شغل.



شكل 5-9 كمية الحرارة المطروحة في الدورة الثرموديناميكية

يسمى جزء الحرارة الممتصة عند درجة الحرارة العالية والمحول إلى الشغل المكافيء، كفاية الماكنة (Efficiency) علما بأنه ليست هناك ماكنة صنعت لحد الآن لها كفاءة تامة (100٪) وهذا التعبير يعد احد تعاريف قانون الثرموديناميك الثاني وسيتم التطرق اليه فيما بعد.

استنادا إلى ما جاء بالفقرة 3 من 5-2 من أن الحرارة تنتقل من طرف القضيب المعدني الحار إلى طرفه البارد تلقائيا إلى أن تصبح درجة حرارة القضيب منتظمة، فان الاستنتاج العام الذي يستنتج بهذا الخصوص من أن العملية التلقائية لا يمكن أن تكون عملية رجوعية، لذا يمكن تطبيق الاستنتاج لعمليات فيزياوية تلقائية أخرى مثل تمدد الغاز من وعاء عالي الضغط إلى آخر واطئ الضغط وانتشار الغاز بغاز آخر وتنافذ المحلول المركز في الماء وتحويل الطاقة الكهربائية إلى حرارة وإنتاج الحرارة بواسطة الاحتكاك وهكذا.

يجب تطبيق الاستنتاجات أيضا على العمليات التلقائية الكيمياوية، فمثلا

الذوبان التلقائي لقطعة صغيره من فلز الخارصين في محلول كبريتات النحاس بموجب المعادلة الآتية محررة كمية معروفة من الحرارة:

$$Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu \qquad 5-2$$

ويمكن عكس هذا التفاعل بإمرار تيار كهربائي بين فلز النحاس المتكون ومحلوك كبريتات الخارصين وبذلك يعاد توليد فلز الخارصين وكبريتات النحاس , ولكي تعكس العملية بصورة تامة، يجب تحويل الحرارة التي تحررت في التفاعل الأصلي بصورة تامة إلى طاقة كهربائية.

يمكن القول بأن جميع العمليات الطبيعية أو التلقائية، أي العمليات التي تحدث بدون تأثير خارجي، هي عمليات غير رجوعية بسلوكها الثرموديناميكي ويعد هذا أيضاً و احد تعار يف قانون الثرموديناميك الثاني.

إن العملية التلقائية هي التي تحدث بمعدل محدود أو متناهي الصغر لذلك يتوقع بأنها عملية غير رجوعية طالما تحدث التغيرات الرجوعية الثرموديناميكية بصورة بطيئة ومتناهية الصغر. التغير بالانتروبي كما في المعادلة الآتية:

$$ds = \frac{dQ}{T} \qquad 5-3$$

يعتمد الحد الرياضي على الحالة الابتدائية (A) والحالة النهائية (B) للنظام ولا يعتمد على الطريق الذي يسلكه النظام إلى الوصول إلى الحالة (B) ولذلك يمكن كتابة المعادلة 5-3 على النحو الآتي:

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \left(\frac{dQ}{T}\right)_{\text{رجوعي}} \qquad 5-4$$

يعد التغير في الانتروبي قياس فقدان سعة النظام لانجاز شغل معين، فإذا كان التغير بالانتروبي عاليا فإن فقدان سعة النظام لانجاز شغل يكون عاليا. تمثل المعادلة 5-3 التعريف الرياضي لقانون الثرموديناميك الثاني. تقدر وحدة

الانتروبي بوحدة الحرارة مقسومة على وحدة درجة الحـرارة، أي وحـدة الطاقـة مقسومة على وحدة درجة الحرارة، بمعنى آخر جـول درجـة مطلقـة$^{-1}$ أو سـعره درجة مطلقة$^{-1}$.

ثالثا: صيغة بولتزمان (1844– 1906) Boltizman Statement

تنص صيغة بولتزمان على:

(في العملية الاديباتيكية لنظام معين، لا يمكن ان تقل الانتروبي. لذلك فان مستوى عال من الترتيب غير محتمل).

الصيغة التي جاء بها بولتزمان لا تختلف عن الصيغ المذكورة سابقا، حيـث انها تؤكد كذلك على ان هنالك زيـادة في انتروبـي النظـام وهـو مقيـاس لعـدم انتظام النظام.

رابعا: صيغة سيرز وزمانسكي: Sears and Zemansky

تنص هذه الصيغة على:

(من المستحيل ان يتم تحويل 100٪ من الحرارة الى شغل ميكانيكي).

ان صيغة سيرز وزمانسكي تم التطرق اليها ضمنا في الصيغ السـابقة والـتي توضح عدم امكانية تحويل الحرارة بصورة تامة الى شغل ميكانيكي.

6-5 الانتروبي كدالة للحالة و انتروبي الغاز المثالي

The Entropy as a state Function and the Entropy of Ideal Gas

استناداً إلى قانون الثرموديناميك الأول وعند ثبوت درجة الحرارة فإن:

$$dU = \text{đ}Q + \text{đ}w_{\text{رجوعي}} \qquad 5-5$$

$$\text{đ}w = dU_{\text{رجوعي}} - \text{đ}Q_{\text{رجوعي}} \qquad 5-6$$

عند إدخال المعادلة 5-3 بالمعادلة 5-6 ينتج الآتي:

$$đw_{رجوع} = (dU + Tds) \qquad 5-7$$

بما أن (q) تفاضلي غير تام Inexact differential، ولكن عند تقسيمها على درجة الحرارة يصبح المقدار تفاضلا تاما Exact differential لذلك تعد الانتروبي دالة من دوال الحالة. والآن يمكن كتابة تعبير رياضي موحد لقانوني الثرموديناميك الأول والثاني وكالاتي:

القانون الأول $dU = đQ + đw$

القانون الثاني $đQ = TdS$

القانون الموحد $dU = TdS - PdV$ 5-8

تطبق المعادلة 5-8 أو القانون الموحد على الأنظمة التي تنجز شغلا من نوع (PV) فقط.

إذا كانت (U) دالة لكل من (S) و(V)، أي:

$$U(S,V)$$

فإن:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \qquad 5-9$$

وعند مقارنة المعادلتين 5-8 و 5-9، يمكن استنتاج ما يأتي:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \qquad 5-10$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \qquad 5-11$$

إن المعـادلتين 5-10 و5-11 تعطـي تفسـيراً للمـتغيرات المركـزة أو المكثفـة وهما الضغط (P) ودرجة الحرارة (T) بدلالة المتغيرات الشاملة أو الممتدة للنظام وهي الطاقة (U) والانتروبي (S) والحجم (V).

مول واحد من الغاز المثالي(PV = RT) واستنادا إلى قانون الثرموديناميك الأول والثاني وإذا كان النظام ينجـز شـغل (PV) فقـط يمكـن دمـج المعـادلات الاتيه وكالاتي:

$$dU = dQ - PdV \qquad 5-12$$

القانون الأول

$$dQ = dU - RT\frac{dV}{V}$$

القانون الثاني

$$\frac{dq}{T} = dS$$

ونحن نعلم بان:

$$dU = C_v\, dT \qquad 5-13$$

وبتعويض المعادلة 5-13 بمعادلة القانون الأول ثـم قسـمة المعادلـة الناتجة على (T) ينتج الآتي:

$$\frac{dQ}{T} = C_v\frac{dT}{T} + R\frac{dV}{V} \qquad 5-14$$

والآن تعوض معادلة القانون الثاني بالمعادلة 5-14 لنحصل على:

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \qquad 5-15$$

تكامل المعادلة 5-15 بين الحالة الابتدائية للنظام (A) والحالة النهائيـة (B) يؤدي إلى المعادلة المتكاملة5-16:

$$\Delta S = S_B - S_A = Cv \ln \frac{T_B}{T_A} + R \ln \frac{V_B}{V_A} \qquad 5-16$$

تؤيـد المعادلـة 5-16 بـأن الكميـة $(\frac{dQ}{T})_{\text{رجوعي}}$ تفاضـل مضـبوط أو تـام والانتروبـي دالـة مـن دوال الحالـة. وبمـا أن المعـادلتين $P_AV_A= RT_A$ و$RT_B = P_BV_B$ تصف الحالتين الابتدائية والنهائية لغاز المثالي فإن:

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{T_B P_A}{T_A P_B} \qquad 5-17$$

وبتعويض هذه المعادلة بالمعادلة 5-16 ينتج الآتي:

$$\Delta S = S_B - S_A = C_v \ln \frac{T_B}{T_A} + R \ln \frac{T_B}{T_A} - R \ln \frac{P_B}{P_A} \qquad 5-18$$

ولمول واحد من الغاز المثالي:

$$C_p = C_v + R$$

أو

$$C_v = C_p - R$$

تصبح المعادلة 5-18 على النحو الآتي:

$$\Delta S = S_B - S_A = C_p \ln \frac{T_B}{T_A} - R\ln \frac{T_B}{T_A} + R\ln \frac{T_B}{T_A} - R\ln \frac{P_B}{P_A} \quad 5-19$$

$$\Delta S = S_B - S_A = C_p \ln \frac{T_B}{T_A} + R\ln \frac{P_B}{P_A} \quad 5-20$$

هناك ثلاث حالات خاصة وهي:

أ- ليس هنالك تغير في العملية بثبوت درجة الحرارة، لذلك $T_A = T_B$ ونتيجة لذلك تبسط المعادلتين 5-16و 5-20 كما يأتي:

$$\Delta S_T = R\ln \frac{V_B}{V_A} \quad 5-21$$

$$\Delta S_T = -R\ln \frac{P_B}{P_A} \quad 5-22$$

$$\Delta S_T = R \ln \frac{V_B}{V_A} = -R\ln \frac{P_B}{P_A} \quad 5-23$$

تعني (ΔS_T) أن التغير بالانتروبي يتم بثبوت درجة الحرارة.

إذا كان (V_B) اكبر من (V_A) (أي في عملية التمدد) تكون قيمة (ΔS) موجبة ولذلك يصاحب تمدد الغاز المثالي بثبوت درجة الحرارة زيادة بانتروبي الغاز وبالتشابه يصاحب الانضغاط بثبوت درجة الحرارة للغاز المثالي نقصانا بالانتروبي.

ب- في العمليات الايزوبارية (العمليات التي تحصل عند ضغط ثابت) يصبح $P_B = P_A$ وعندئذ تختزل المعادلة 5-20 إلى الآتي:

$$\Delta S_P = C_p \ln \frac{T_B}{T_A} \quad 5-24$$

تبين المعادلة 5-24 أن زيادة درجة الحرارة بثبوت الضغط يصاحبها زيادة في انتروبي الغاز المثالي.

ج- في العمليات الايزوكورية Isochoric (العمليات التي تحصل عند حجم ثابت) تختزل المعادلة 5-18 إلى ما يأتي:

$$\Delta S_V = C_v \ln \frac{T_B}{T_A} \qquad 5-25$$

تبين المعادلة 5-25 أن زيادة درجة الحرارة بثبوت الحجم يصاحبها زيادة في انتروبي الغاز المثالي.

الجدول 5-1 يوضح قيم التغير بالانتروبي في العمليات الثرموديناميكية المختلفة.

جدول 5-1 قيم الانتروبي في العمليات الثرموديناميكية

العملية	التغير بالحرارة	التغير بالانتروبي
ايزوثيرمية	$dQ_{rev} = nRT\frac{dV}{V}$	$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = nRIn\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$
ايزوكورية	$dQ_{rev} = nC_v dT$	$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = nC_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$
ايزوبارية	$dQ_{rev} = nC_p dT$	$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = nC_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$

5-7 الانتروبي كدالة للضغط ودرجة الحرارة

Entropy as a Function of Pressure and Temperature

أ- الضغط: Pressure

لقد تم توا اشتقاق العلاقة بين التغير في الانتروبي والضغط بموجب المعادلة 5-22 وإذ عرفت(S^o) بأنها الانتروبي لمول واحد من الغاز المثالي عند ضغط جو واحد ودرجة حرارة معينة، تأخذ المعادلة 5-22 الهيئة الآتية:

$$S - S^{\circ} = -R\ln\frac{P}{1} \qquad 5-26$$

$$S - S^{\circ} = -R\ln P \qquad 5-27$$

وهذا يعني بأنه عند ازدياد الضغط يقل انتروبي الغاز.

ب- درجة الحرارة Temperature

بالعودة إلى المعادلة5-24:

$$\Delta S = S_B - S_A = C_p \ln\frac{T_B}{T_A} \qquad 5-28$$

فإذا عوض عن (S_A) بـ (S_0) التي تمثل انتروبي المادة عند الصفر المطلق و(S_B) بـ (S_T) التي تمثل انتروبي المادة عند درجة الحرارة (T)، عندئذ يمكن كتابة المعادلة 5-28 على النحو الآتي:

$$S_{(T)} - S_0 = \int_0^T C_p \frac{dT}{T} \qquad 5-29$$

وكذلك يمكن كتابتها على الشكل الآتي:

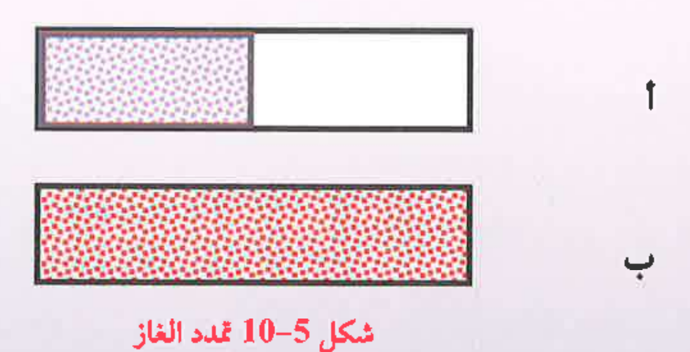
$$S_{(T)} - S_0 = \int_0^T C_p \ln \frac{T}{0} \qquad 5-30$$

يمكن تكامل المعادلة 5-29 إذا كانت (C_p) دالة لدرجة الحرارة. إن قياسات الانتروبي عند الصفر المطلق لبلورة المادة الصلبة التامة يمثل موضوع قانون الثرموديناميك الثالث كما سنرى في الفصل السادس إن شاء الله.

8-5 الاهمية الفيزياوية والأساس الجزيئي للانتروبي

إن للانتروبي علاقة مع درجة انتظام (ترتيب) النظام ومن ثم مع انتظام الجزيئات وعشوائيتها، ويعد الانتروبي قياسا لانتظام النظام. إن الزيادة في الانتروبي نتيجة تغير معين في نظام معزول تعني الزيادة في عدم انتظامه، وعشوائية جزيئاته، والنقصان فيها يعني انتظام جزيئات ذلك النظام.

لو فرضنا بان هناك (M) من جزيئات غاز تحتل نصف وعاء (الحالة أ في الشكل 5-3) وسمح لها بأن تتسرب أو تنتشر لتشغل الوعاء بكامله بحيث تكون الجزيئات في النهاية موزعة بانتظام في الوعاء (الحالة ب في الشكل 5-10).



شكل 5-10 تمدد الغاز

إن احتمالية وجود الجزيئات في حالة (أ) تتمثل بالمقدار ($\frac{1}{2}$) وهذه هي الفرصة السانحة نفسها للجزيئات (M) بأن تكون جميعها بأحد النصفين والتي

تتوزع بينهما بصورة عشوائية عندئذ يمكن كتابة الاحتمالية النسبية للحالة (أ) نسبة إلى الحالة (ب) كالآتي:

$$\frac{\rho_A}{\rho_B} = \left(\frac{1}{2}\right)^M \qquad 5-31$$

تمثل (ρ) احتمالية النظام. ولو وضع بدلا من $(\frac{1}{2})$ في المعادلة 5-31 قيما تحكمية مثل (V_A/V_B) عندئذ تصبح المعادلة على النحو الآتي:

$$\frac{\rho_A}{\rho_B} = \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^M \qquad 5-32$$

$$\ln\frac{\rho_A}{\rho_B} = M\ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right) \qquad 5-33$$

توجه النظام من الحالة (A) إلى الحالة (B) معناه التوجه من حالة الاحتمالية الواطئة إلى الاحتمالية العالية، وبمعنى آخر حالة المعادلة 5-21:

$$S_B - S_A = R\ln\frac{V_B}{V_A} \qquad 5-21$$

لمول واحد من الغاز عندئذ يمكن كتابة المعادلتين5-21 و 5-22 على النحو الآتي:

$$\frac{1}{N_A}\ln\frac{\rho_B}{\rho_A} = \ln\frac{V_B}{V_A} \qquad 5-34$$

$$\frac{1}{R}(S_B - S_A) = \ln\frac{V_B}{V_A} \qquad 5-35$$

وبتساوي المعادلتين يحصل الآتي:

$$\frac{1}{R}(S_B - S_A) = \frac{1}{N_A}\ln\frac{\rho_B}{\rho_A} \qquad 5-36$$

$$(S_B - S_A) = \frac{R_B}{N_A}\ln\frac{\rho_B}{\rho_A} \qquad 5-37$$

وبما أن $K = R/N_A$ حيث أن K هو ثابت بولتزمان لذلك فإن انتروبي النظام لأية حالة خاصة يتناسب مع (lnW) و $W = \frac{\rho_B}{\rho_A}$ تمثل هذه احتمالية النظام لذا يمكن كتابة المعالة 5-38 كالآتي:

$$S = K\ln W \qquad 5-38$$

تمثل (W) احتمالية النظام أو عدد الحالات المجهرية (Microstates) وتدعى أيضا بعدد الطبائع للنظام Complexions.

تعرف عدد الحالات المجهرية للنظام:

((عدد الطرق التي تستطيع بها الحالة أن تشكل وذلك بتسمية المواقع والسرع للذرات التي تؤلفها)).

لقد عرف العالم فيمان الاحتمالية (W) على النحو الآتي:

((عدد الطرق التي يمكن أن تؤلف بداخل النظام إذا بقى خارج النظام على وضعه)).

لنظام له (10^3) من الجزيئات تكون قيمة (W) كبيرة جدا وتتراوح بحدود (10^{23}) .

إن الموضع الذي يعالج حسابات (W) يعد من الفروع المهمة في الكيمياء الفيزياوية ويدعى الميكانيك الإحصائي (Statistical Thermodynamics)، وسيتم التطرق إلى ذلك بشيء من التفصيل في الفصل الرابع عشر ان شاء الله.

يعد الفرق بالانتروبي للأنظمة الميكانيكية البسيطة بين حالتين غير مهم عادة، فمثلاً إذا رمى جسم من مسافة باتجاه صندوقين احدهما حجمه ضعف الآخر، تكون احتمالية سقوط الجسم في الصندوق الكبير ضعف احتمالية سقوطه في الصندوق الصغير، عندئذ تكون قيمة (ΔS) كالآتي:

$$\Delta S = K\ln 2 \qquad 5-39$$

$$= 1.38 \times 10^{-23} \times 2.303 \times 0.301$$

$= 1\times 10^{-23}$ جول كلفن$^{-1}$

إن هذه القيمة التي تمثل فرق الانتروبي تعد قليلة جدا ويمكن إهمالها بدون التأثير على دقة الحسابات بمثل هذه الأنظمة. ولهذا السبب تستخدم الطاقة لتعيين موقع الموازنة في الأنظمة الميكانيكية بينما كون الفرق بالانتروبي بين حالتين لمول واحد من الغاز عندما يكون الغاز في الحالة الأولى بحجم ضعف الحجم في الحالة الثانية مهما ولا يمكن إهماله وكما يأتي:

$$S = R\ln 2$$

$$= 8.314 \times 2.303 \times 0.301$$

$= 5.8$ جول كلفن$^{-1}$

5-9 دورة كارنوت The Carnot Cycle

تعد الخطوة التي قام بها العالم الفرنسي الشاب سادي كارنوت Sadi Carnot عام 1825 (1796-1832) من أهم الخطوات باتجاه القانون الثاني للثرموديناميك حيث قام بتفسير آلية عمل الماكنة البخارية التي تم تصميمها من قبل المهندس الاسكتلندي جيمس واط James Watt (1736-1819).

إن أول ظهور للماكنة البخارية كان باسطوانة واحدة مع مكبس حيث يقوم البخار المتولد عند دخوله الاسطوانة بتحريك المكبس باتجاه الخارج وبعد أن يتم تبريد الاسطوانة يتحرك المكبس بالاتجاه المعاكس (إلى الداخل).

هنالك فقدان كبير بالحرارة بمثل هذا النوع من المكائن حيث لم تتعد كفاية هذا النوع من المكائن 1٪. إن الابتكار العظيم للعالم واط هو استخدام اسطوانتين مربوطتين مع بعضهما حيث تكون أحداهما بدرجة حرارة البخار وتبقى الأخرى باردة، وبهذه الطريقة تم زيادة كفاية الماكنة إلى حوالي 18٪ وبعد مدة قليلة تم تطوير ابتكار آخر للماكنة بحيث وصلت كفايتها إلى 19٪.

لقد كانت مساهمة كارنوت النظرية كبيرة جداً حيث أوضح بأن الشغل المنجز من قبل الماكنة يعتمد على انتقال الحرارة من درجة حرارة عالية (T_h) إلى درجة حرارة واطئة (T_c). ثم التعبير عن نوع مثالي للماكنة حيث يتم استخدام رجوعية تامة وبذلك تكون كفاية الماكنة في حالتها العظمى عندما تعمل بين درجتين حراريتين مختلفتين.

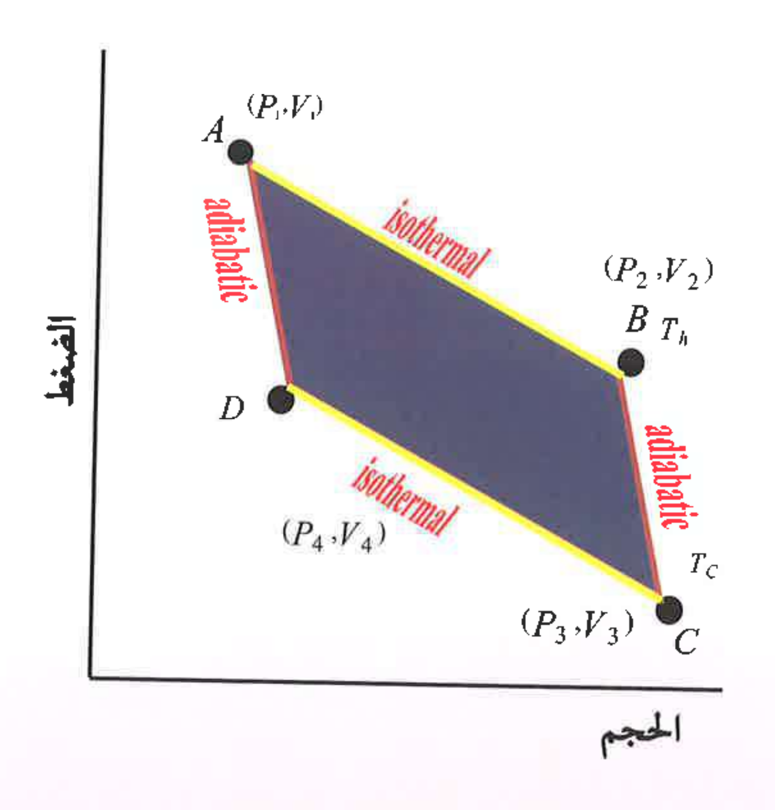
إذا افترضنا أن مول واحد من غاز مثالي داخل اسطوانة مزودة بمكبس وتحت ضغط ابتدائي P_1 وحجم ابتدائي V_1 ودرجة حرارة ابتدائية T_h. الشكل 5-11 يمثل رسم الضغط مقابل الحجم لدورة كارنوت حيث تجري أربعة عمليات رجوعية بالنظام.

يجري التحول من الحالة A إلى الحالة B عبر عملية تمدد للغاز بتماثل حراري Isothermal Expansion حيث يتم تغيير الضغط والحجم إلى P_2 و V_2 على التوالي مع بقاء درجة الحرارة ثابتة (T_h)، حيث يمكننا أن نتخيل بأن الاسطوانة مغمورة بسائل درجة حرارته تساوي T_h.

الخطوة الثانية تتضمن حصول تمدد اديباتيكي (دون انتقال حرارة من وإلى النظام) ويمكن لهذه العملية أن تحصل بإحاطة الاسطوانة بمواد عازلة. بما أن الغاز سينجز شغلاً خلال عملية التمدد ولا يوجد هنالك تغيير بدرجة الحرارة، لذلك فإن درجة الحرارة يجب أن تنخفض إلى T_C ويتغير الضغط والحجم إلى P_3 وV_3 على التوالي.

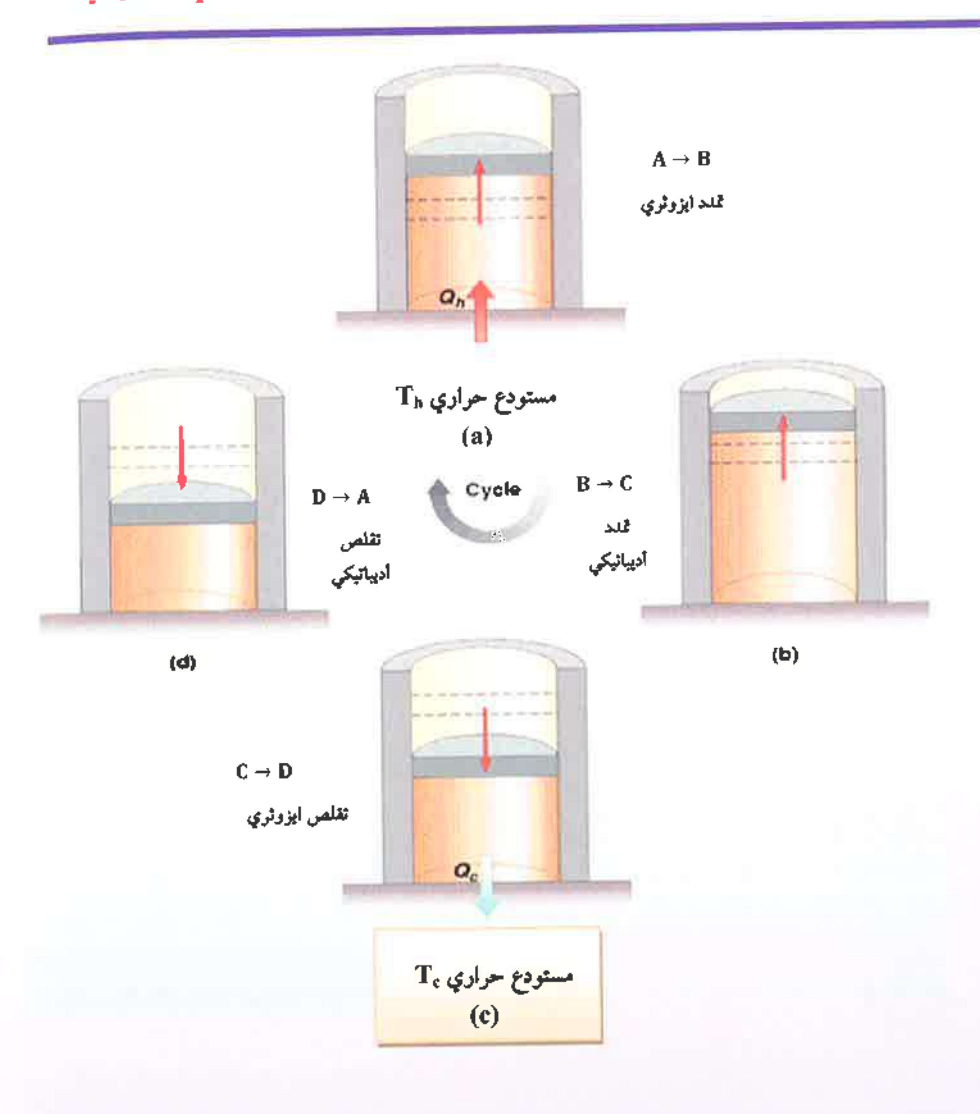
في الخطوة الثالثة يتم انضغاط الغاز بعملية التماثل الحراري Isothermal Compression وعند درجة الحرارة T_C ليصبح الضغط والحجم P_4 و V_4 على التوالي.

إن انجاز شغل على النظام وعدم السماح بتغيير في كمية الحرارة سوف يحصل بارتفاع درجة الحرارة من T_C إلى T_h ويعود الضغط والحجم إلى حالتهما الأولى P_1 و V_1 على التوالي وهذا هو ما يحصل بالخطوة الرابعة.



شكل 5-11 مخطط دورة كارنوت

سيتم شرح العمليات التي تحصل في الخطوات الأربعة من دورة كارنوت بالتفصيل والجدول 5-2 يوضح العمليات والتغيرات الحاصلة بها.



شكل 5-12 تمثيل دورة كارنوت

جدول 5- 2 قيم ΔU و Q و W للخطوات الأربعة

بدورة كارنوت لمول واحد من غاز مثالي

W_{rev}	Q_{rev}	ΔU	الخطوة
$RT_h \ln \frac{V_2}{V_1}$	$RT_h \ln \frac{V_2}{V_1}$	0	$A \to B$
$-C_v (T_h - T_c)$	0	$C_v (T_h - T_c)$	$B \to C$
$-RT_c \ln \frac{V_4}{V_3}$	$-RT_c \ln \frac{V_4}{V_3}$	0	$C \to D$
$C_v (T_h - T_C)$	0	$-C_v (T_h - T_c)$	$D \to A$
$R(T_h - T_c) \ln \frac{V_2}{V_1}$	$R (T_h - T_c) \ln \frac{V_2}{V_1}$	0	الكلي

1- الخطوة الأولى: $(A \to B)$

وهي خطوة تمدد الغاز بعملية رجوعية وبتماثل حراري(ايزوثيرمي) Reversible Isothermal Expansion عند درجة حرارة T_h وعلية فإن التغير بالطاقة الداخلية يساوي صفر.

$$\Delta U_{A \to B} = 0 \qquad 5-40$$

$$W_{A \to B} = RT_h \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad 5-41$$

وبتطبيق القانون الأول للدينمية الحرارية (قانون حفظ الطاقة):

$$\Delta U_{A\rightarrow B} = Q_{A\rightarrow B} + W_{A\rightarrow B} \qquad 5-42$$

وعلية فإن:

$$Q_{A\rightarrow B} = RT_h \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad 5-43$$

2- الخطوة الثانية: $(B \rightarrow C)$

تتضمن هذه الخطوة عملية تمدد رجوعي ادياباتيكي Reversible Adiabatic Expansion يضمن حصول العملية الاديباتيكية.

بما أن العملية ادياباتيكية فإن:

$$Q_{B\rightarrow A} = 0 \qquad 5-44$$

لقد أوضحنا في الفصل الثاني أنه بالعمليات الاديباتيكية يكون التغير بالطاقة الداخلية لمول واحد من الغاز وفق المعادلة الآتية:

$$\Delta U = C_V(T_c - T_h) \qquad 5-45$$

لذلك فإن التغير بالطاقة الداخلية بالخطوة $(B \rightarrow C)$ ستكون كما يأتي:

$$W_{(B\rightarrow C)} = -C_V\,(T_C - T_h) \qquad 5-46$$

3- الخطوة الثالثة: $(C \rightarrow D)$

وتتضمن هذه الخطوة وضع الاسطوانة في حمام حراري درجة حرارته T_c وضغط الغاز رجوعيا حتى يصبح حجمه V_4 وضغطه P_4.

بما أن العملية هي عملية تماثل حراري ايزوثيرمية فإن:

$$\Delta U_{C\rightarrow D} = 0 \qquad 5-47$$

والشغل المنجز على النظام يساوي:

$$W_{C\to D} = -RT_C \ln \frac{V_4}{V_3} \qquad 5-48$$

إن قيمة الشغل موجبة وذلك لأن $V_3>V_4$.

حسب القانون الأول للثرموديناميك فإن:

$$Q_{C\to D} = RT_C \ln \frac{V_4}{V_3} \qquad 5-49$$

4- الخطوة الرابعة: $(D \to A)$:

يتم ضغط الغاز رجوعياً وبعملية اديباتيكية لذلك فإن قيم Q ستكون صفر:

$$Q_{D\to A} = 0 \qquad 5-50$$

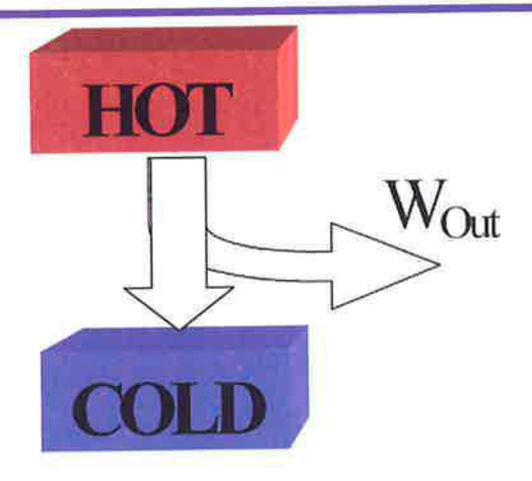
$$\Delta U_{(D\to A)} = -C_v (T_h - T_C) \qquad 5-51$$

وبتطبيق القانون الأول للثرموديناميك:

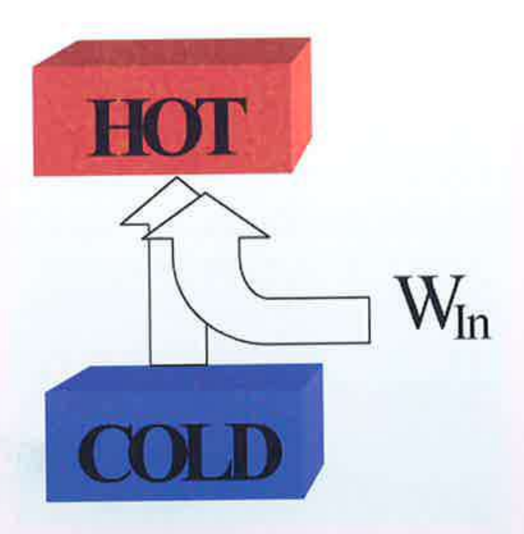
$$W_{(D\to A)} = C_v (T_h - T_c) \qquad 5-52$$

10-5 الماكنة الحرارية والمضخة الحرارية

الشكل 5-13 والشكل 5-14 يوضحان الفرق مابين الماكنة الحرارية Thermal Engine والمضخة الحرارية Thermal Pump الماكنة الحرارية تنتج شغلا من انتقال الحرارة من الجسم الحار الى الجسم البارد. والمضخة الحرارية هي ماكنة حرارية تعمل بالعكس ويتم فيها تحويل الحرارة من جسم بارد الى جسم حار بعد أن يتم بذل شغل عليها



شكل 5-13 ماكنة حرارية



شكل 5-14 مضخة

11-5 كفاية الماكنة Efficiency of Engine

تعرف كفاية الماكنة حسب المعادلة الآتية:

$$\varepsilon = \frac{\text{الشغل المنجز}}{\text{الطاقة الممتصة}} = \frac{W}{Q_{h_h}} \qquad 5-53$$

حيث تمثل ε كفاية الماكنة.

نرى من المعادلة 5-52 بأنه كلما كان الشغل المنجز من قبل النظام اكبر بالنسبة للحرارة المنجزة له من قبل الخزان الحار (Hot Reservoir) كلما كانت الكفاية عالية بالنسبة للماكنة.

بإمكاننا أن نحسب كفاية المكائن وذلك باستخدام التحولات الحرارية فقط وبذلك يحسب الشغل المنجز من قبل الماكنة بحساب الفرق بين الحرارة المجهزة للنظام بواسطة الخزان الحار والحرارة العائدة للخزان البارد:

$$\varepsilon = \frac{Q_h - Q_C}{Q_h} = 1 - \frac{Q_C}{Q_h} \qquad 5-54$$

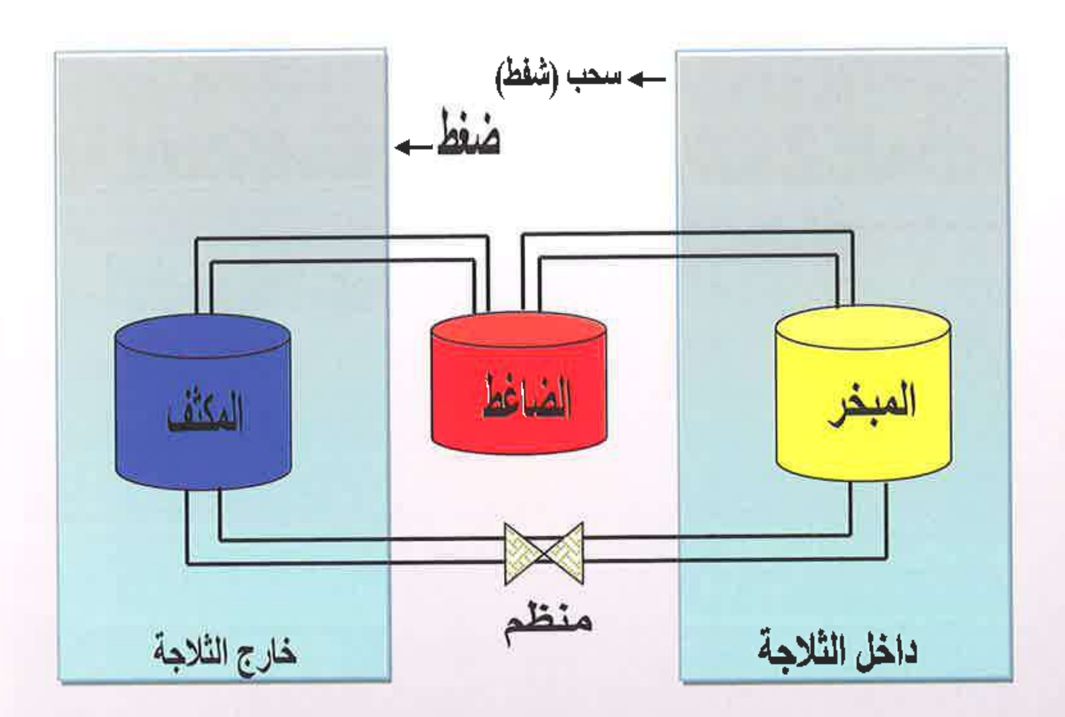
القانون الثاني للثرموديناميك يفرض بأن كل المكائن رجوعية لها نفس الكفاية بغض النظر عن تركيبها أو بنيتها.

كفاية ماكنة كارنوت تحسب وفق المعادلة الآتية:

$$\varepsilon = \frac{T_h - T_c}{T_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h} \qquad 5-55$$

12-5 الثلاجة المنزلية Domestic Refrigerator

تعمل الثلاجة المنزلية على المحافظة على حفظ المواد الغذائية بدرجات حرارية واطئة حيث يكون داخل الثلاجة بارداً في حين يتم طرد الحرارة إلى خارج الثلاجة وهذا ما يفسر ارتفاع درجة حرارة الغرفة التي توضع بها الثلاجة.
يوضح الشكل 5-15 فكرة الثلاجة المنزلية من خلال دورة ثرموديناميكية



شكل 5-15 شكل تخطيطي لعمل الثلاجة المنزلية

لغاز الفريون حيث يكون الغاز في حالته السائلة موجوداً في خزان السائل Liquid Storage وعند تشغيل الثلاجة فإن الضاغط Compressor يقوم بانجاز

شغل على الغاز لدفعة من خلال الصمام الخانق Throttling Valve والذي يحول السائل إلى رذاذ ليساعد على تبخيره عندما يصل إلى المبخر Evaporator وبذلك يكتسب رذاذ غاز الفريون حرارة قدرها Q من المستودع البارد (داخل الثلاجة). يقوم بعدها الضاغط بضغط الغاز ونقلة إلى المكثف Condenser حيث يتكثف غاز الفريون على سطح المكثف ويطرد حرارة قدرها Q_h إلى المستودع الحار (خارج الثلاجة) ويتحول الغاز إلى سائل حيث يعود السائل إلى مستودع السائل ليتم تكرار العملية وبنفس الدورة.

إن دورة الثلاجة المنزلية هو عكس دورة الماكنة الحرارية وعليه لا يمكننا حساب كفاية الماكنة الحرارية (كما أوضحنا سابقا). هنا تعرف كمية فيزيائية جديدة وهي معامل الانجاز Performance Factor وهو يساوي كمية الحرارة الممتصة من قبل المستودع البارد مقسومة على الشغل المنجز على الثلاجة:

$$\text{معامل الإنجاز} = \frac{Q_c}{W} \qquad 5-56$$

$$\text{معامل الإنجاز} = \frac{Q_c}{Q_c - Q_h} \qquad 5-57$$

إذ أن الثلاجة تعمل بصورة رجوعية وأن المكثف يكون عند 20°م والمبخر عند درجة حرارة صفر درجة مئوية، وهذا يعني بأنه لدينا ماكنة كارنوت تعمل بصورة رجوعية وأن نسبة درجة الحرارة تساوي $\frac{293.15}{273.15}$ وهي نسبة درجة

الحرارة المتحررة عند درجة الحرارة العالية إلى درجة الحرارة الممتصة عند درجة الحرارة الواطئة:

$$\frac{293.15}{273.15} = -\frac{Q_h}{Q_C} \qquad 5-58$$

إذا افترضنا بأن المبخر يزيل 1000 جول من داخل الثلاجة عند 273.15 كلفن فأن كمية الحرارة ($-Q_h$) المطروحة بواسطة المكثف إلى المحيط الخارجي عند 293.15 كلفن تساوي:

$$-Q_h = \frac{293.15}{273.15} \times 1000 = 1073.2J \qquad 5-59$$

إن الفرق هو 73.2 جول وهو الشغل المبذول من قبل الضاغط.

وبذلك يمكننا أن نحسب عامل الانجاز للثلاجة وهو $13.7 = \frac{1000}{73.2}$

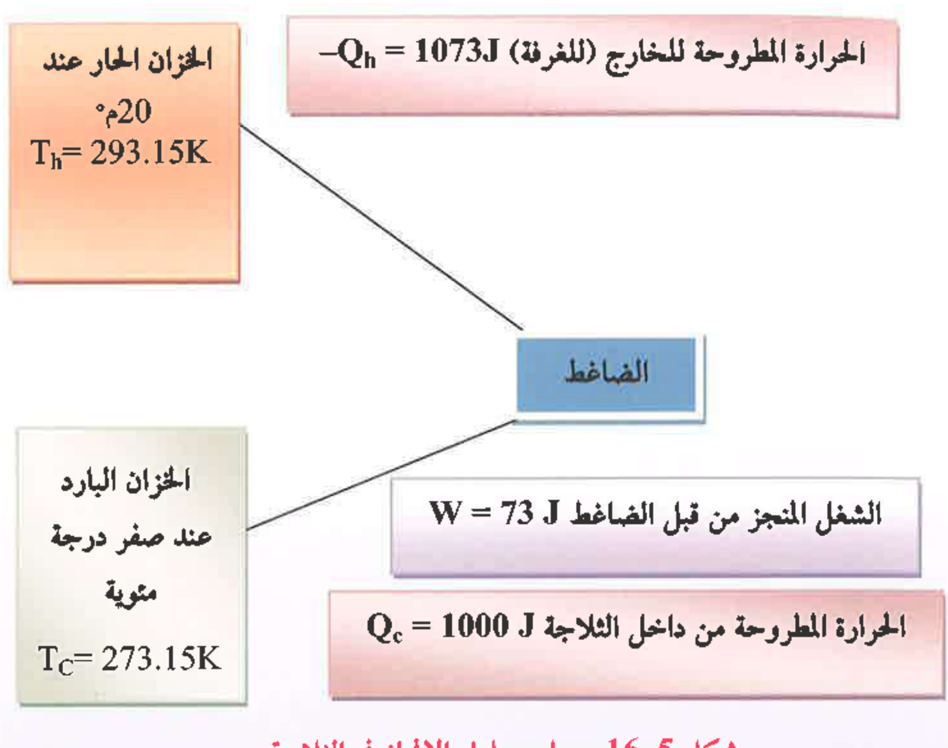
وبصورة عامة فإن عامل الإنجاز الأعظم Maximum Performance Factor للثلاجة يساوي:

$$\text{Maximum Performance Factor} = \frac{T_C}{T_h - T_C} \qquad 5-60$$

عملياً إن عامل الانجاز هو اقل من ذلك المسحوب بصورة نظرية وذلك لأن الدورة ليست رجوعية بصورة تامة، ولكي تتم المحافظة على درجة حرارة

صفر درجة مئوية داخل الثلاجة فإن درجة حرارة المبخر يجب أن تكون اقل من صفر ودرجة حرارة المكثف ستكون أعلى من المحيط.

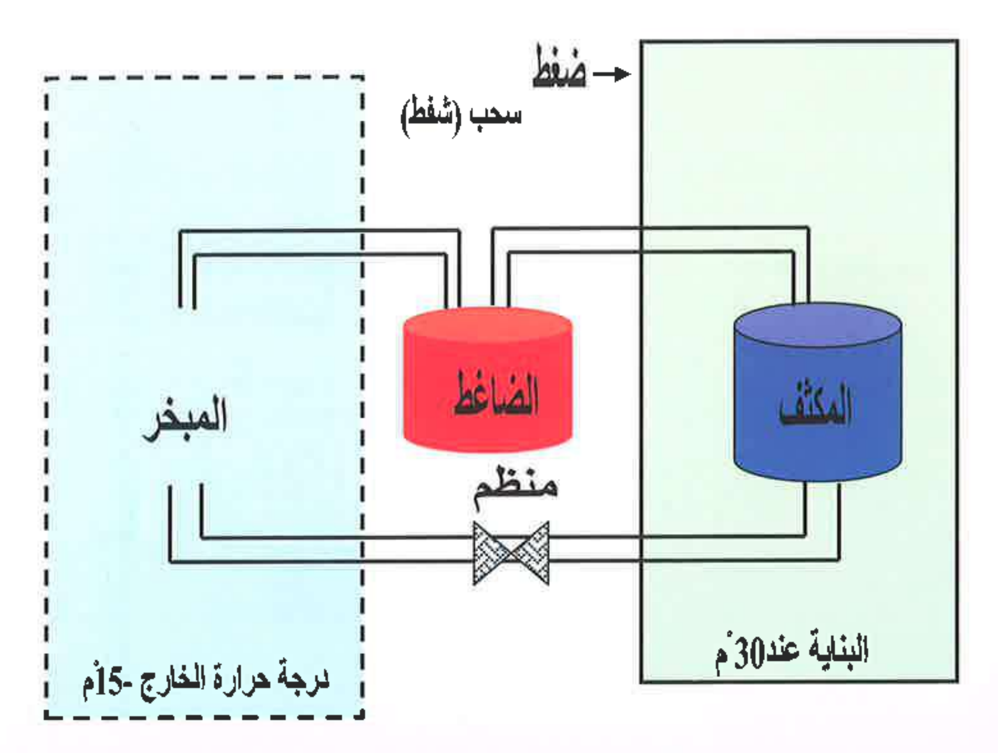
الشكل التخطيطي 5-16 يمثل كيفية احتساب عامل الإنجاز.



شكل 5-16 حساب عامل الإنجاز في الثلاجة

13-5 المضخات الحرارية : Heat Pumps

تعمل المضخات الحرارية بنفس المبدأ الذي تعمل به الثلاجة المنزلية ولكن الفرق بين الاثنين يوضحه المخطط الموضح في الشكل 5- 17.



شكل 5-17 الشكل التخطيطي لعمل المضخة الحرارية

إذا افترضنا أن درجة الحرارة في الخارج هي أقل 15م° من الصفر المئوي (-15م°) والبناية يراد تدفئتها إلى 30م° فإن نسبة درجتي الحرارة هو:

$$\frac{303.15}{258.15}=1.17$$

ولكي يتم توفير حرارة من قبل المكثف قدرها 1000 جول فان

$\frac{1000}{1.17} = 855J$ أي أنه يجب أن يتم تطرح 855 جول من الحرارة أي المحيط الخارجي. إن الفرق البالغ 145جول هو الشغل الذي يجب أن ينجزه الضاغط إذا افترضنا أن جميع العمليات تجرى بصورة رجوعية تامة.

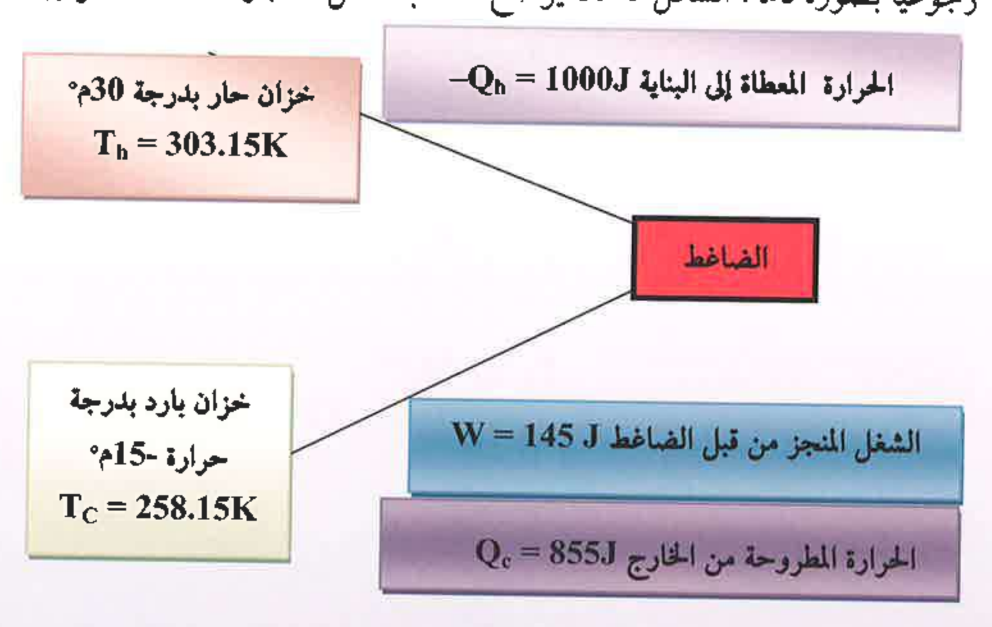
إن عامل الانجاز الذي يساوي الحرارة المجهزة إلى البناية مقسوماً على الشغل المنجز بواسطة الضاغط ويساوي:

$$\frac{1000}{145} = 6.9$$

وبصورة عامة فإن معامل الإنجاز للمضخة الحرارية والتي تعمل رجوعياً تعطي حسب المعادلة الآتية:

$$\text{Maximum Performance Factor} = \frac{T_h}{T_h - T_c} \qquad 5-61$$

عملياً إن قيمة عامل الإنجاز اقل من ذلك وذلك لأن العمليات لا تجرى رجوعياً بصورة تامة. الشكل 5-18 يوضح حساب عامل الانجاز للمضخة الحرارية



شكل 5-18 حساب معدل الإنجاز للمضخة الحرارية

إن مبدأ المضخة الحرارية معروف منذ حوالي أكثر من قرن من الزمان، ولكن تطبيقاتها العملية بدأت منذ عدة سنوات.

نستنتج من المثال السابق أن استخدام المضخة الحرارية يوفر لنا كمية كبيره من الطاقة حيث قمنا باستهلاك 145 جول فقط لتسخين البناية، في حين إننا سنحتاج إلى 1000 جول من الطاقة لتأدية نفس الغرض في حالة عدم استخدام المضخة الحرارية. إن التقديرات المذكورة حسبت على أساس أن درجة الحرارة خارج البناية تساوي -15 درجة مئوية، إما إذا كانت درجة الحرارة خارج البناية أعلى من ذلك فان عامل الانجاز سيكون اكبر من ذلك وفق المعادلة 5-60. بالرغم من كل ذلك فهنالك مشاكل في التطبيق العملي ويؤدي وجود هذه المشاكل إلى اختزال معامل الإنجاز إلى اقل من القيمة المثالية المحسوبة من تطبيق القانون الثاني للثرموديناميك (القيمة النظرية).

5- 14 شروط الاتزان: The Condition of Equilibrium

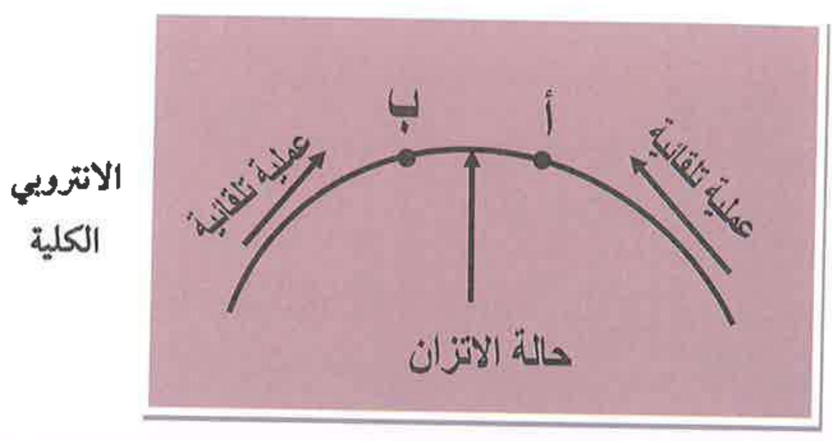
يشير القانون الثاني للثرموديناميك على أنه يصاحب العمليات التلقائية زيادة في الانتروبي الكلية (انتروبي النظام مضافاً إليها انتروبي المحيط) ويمكن لذلك أن يعطينا فكرة من شرط الاتزان Condition of equilibrium حيث أن النظام في حالة الاتزان لا يمكن أن يقوم بأي تغير تلقائي.

نفترض أن هنالك نظاماً في حالة اتزان عند النقطة أ كما في الشكل 5-12 وحصل تغير متناهي الصغر infinitesimal change وتحرك النظام بموجب ذلك التغير إلى النقطة ب وهذه النقطة أيضاً تقع في منطقة الاتزان، فإن التغير أ ← ب لا يمكن أن يتضمن زيادة في الانتروبي وذلك لأن العملية لا تحصل تلقائياً والنظام لا يزال في حالة اتزان وبنفس المنطق فإن التغير ب ←أ لا يمكن أن

يتضمن زيادة في الانتروبي، وبمعنى آخر فإن الحالتين (أ، ب) لهما نفس الانتروبي الكلية. لذلك فإن شرط الاتزان هو كما في المعادلة الآتية:

$$dS^{tot} = dS^{sys} + dS^{surr} = 0 \qquad 5\text{-}62$$

حيث أن dS^{tot} تمثل الانتروبي الكلية و dS^{sys} تمثل انتروبي النظام و dS^{surr} تمثل انتروبي المحيط.



شكل 5-19 تحرك النظام باتجاه زيادة الانتروبي الكلية

يتضح من الشكل السابق بأن موقع الاتزان يكون عندما تكون الانتروبي عند أعلى قيمة لها طالما أن الانتروبي الكلية تزداد عند العمليات التلقائية.

من المناسب جداً أن يتم تعريف الاتزان على أساس التغير الحاصل بالنظام فقط دون الأخذ بنظر الاعتبار ما يحصل في المحيط إذا افترضنا أن النظام والمحيط عند نفس درجة الحرارة فإن:

$$T^{sys} = T^{surr} \qquad 5-63$$

إذا افترضنا حصول عملية تغير تلقائية بالنظام وهنالك كمية من الحرارة

وقدرها dQ تحررت من النظام وانتقلت إلى المحيط وهذا يعنى أن الحرارة المضافة إلى المحيط تكتب بالشكل dQ_{surr} وهي تساوي الحرارة المفقودة من قبل النظام $-dQ_{surr}$ وبذلك فإن:

$$dQ^{surr} = -dQ^{sys} \qquad 5-64$$

dQ^{surr} تعكس مدى قابلية المحيط لتقبل هذا الانتقال بالحرارة وإذا ما تم ذلك فهذا يعني بأن الانتقال يحصل دون تغير بالحجم ومن ثم فإن $dU^{surr}= dQ^{surr}$. بما أن الطاقة الداخلية دالة للحالة فإنه لا يوجد أي فرق إذا كان انتقال الحرارة إلى المحيط يحصل بعملية رجوعية أو غير رجوعية:

$$dQ^{surr}_{irrev} = dQ^{surr}_{rev} = dU^{surr} \qquad 5-65$$

التغير بانتروبي المحيط يساوي:

$$ds^{surr} = \frac{dQ^{surr}}{T^{surr}} \qquad 5-66$$

بما أن:

$$T^{surr} = T^{sys}$$

و

$$dQ^{surr} = dQ^{sys}$$

لذلك فإن

$$ds^{surr} = -\frac{dQ^{sys}}{T^{sys}} \qquad 5-67$$

وبذلك فإن المعادلة 5-67 وهي تمثل شرط الاتزان يمكن إعادة كتابتها بالشكل الآتي:

$$dS^{tot} = dS^{sys} - \frac{dQ^{sys}}{T^{sys}} = 0 \qquad 5-68$$

وعند تبسيط المعادلة 5-68 ستأخذ الشكل الآتي:

$$dS - \frac{dQ}{T} = 0 \qquad 5-69$$

أي أن:

$$dQ - TdS = 0 \qquad 5-70$$

والمعادلة 5-69 تمثل شرط الاتزان

15-5 طاقة كيبس: Gibbs Energy(*)

لقد ذكرنا سابقاً بأن اغلب التفاعلات الكيميائية تحصل في أنظمة مفتوحة أي أنها تحصل تحت ضغط ثابت وبذلك يمكننا إعادة كتابة المعادلة 5-70 بشكل آخر لأن في مثل هذه الحالة يكون $dH = dQ$:

$$dH - TdS = 0 \qquad 5-71$$

قام العالم الأمريكي الفيزيائي جوسيه كيبس Josiah Willard Gibbs (1839-1903) بتعريف دالة ثرموديناميكية جديدة سميت بدالة كيبس Gibbs function أو طاقة كيبس Gibbs energy ويرمز لها بالحرف G وهي:

$$G = H - TS \qquad 5-72$$

وبثبوت درجة الحرارة فإن:

$$dG = dH - TdS \qquad 5-73$$

(*) كانت سابقاً تعرف بطاقة كيبس الحرة ولكن IUPAC قرر إلغاء كلمة الحرة والاكتفاء بطاقة كيبس فقط وهذا نفسه ينطبق على طاقة هلمهولتز.

وبالعودة للمعادلة 5-70 وشرط الاتزان عندما تكون T و p ثابتين فإن:

$$dG = 0 \qquad 5-74$$

لأن G تحتوي على H و T و S والتي جميعها دالات حالة فهي أيضا دالة حالة.

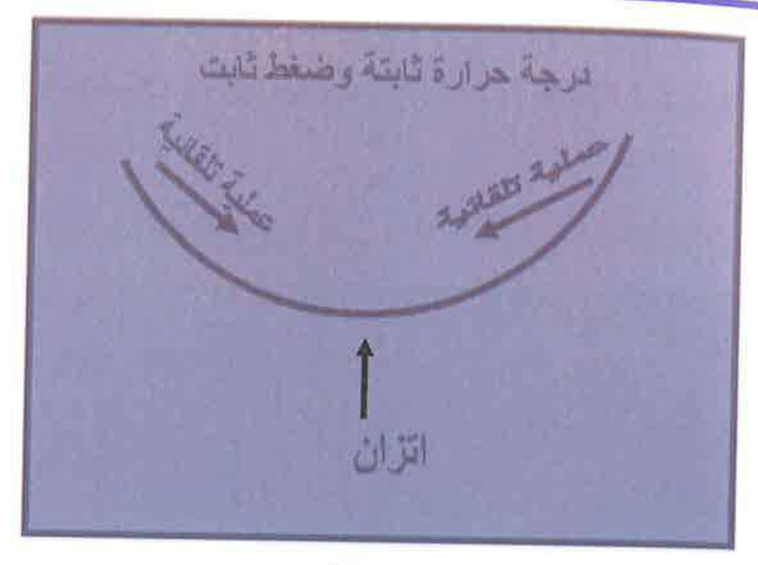
إن شرط الاتزان موضح بالشكل 5-21 حيث نرى بأن النظام يسير باتجاه أوطأ قيمة لطاقة كيبس عند التحرك باتجاه الاتزان في حين أن الحركة التلقائية تكون كالآتي:

$$dS^{tot} = dS^{sys} + dS^{surr} > 0 \qquad 5-75$$

وهي تعود إلى الحالة غير الرجوعية Irreversible، وبذلك ستأخذ المعادلة 5-73 الشكل الآتي:

$$dG < 0 \qquad 5-76$$

وبعبارة أخرى في العمليات التلقائية التي تحصل بثبوت درجة الحرارة والضغط فإن النظام يتجه باتجاه أوطأ قيمة لطاقة كيبس.



طاقة كيبس $G = H - TS$

هيئة النظام

شكل 5- 20 طاقة كيبس

16-5 طاقة هلمهولتز Helmholtz energy

عند حصول أي عملية عند حجم ثابت فإن dQ تكون مساوية إلى التغير بالطاقة الداخلية dU وعلية فإن المعادلة 5-70 تكون على الشكل الآتي:

$$dU - TdS = 0 \qquad 5-77$$

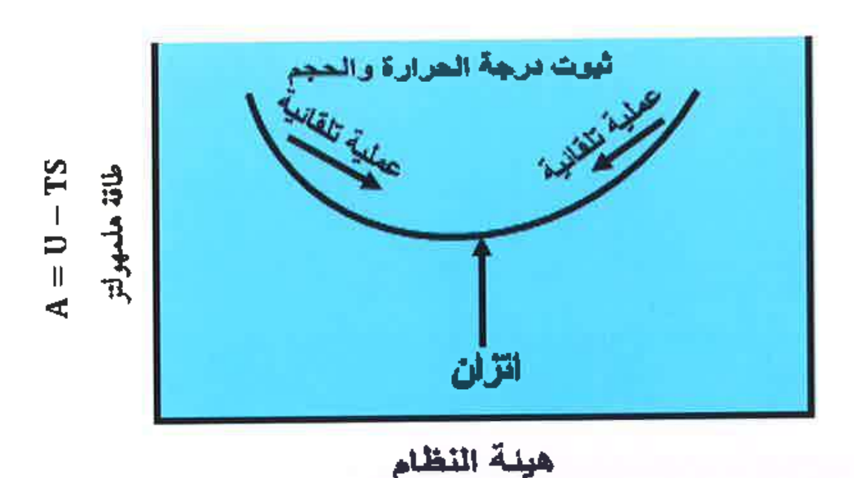
إن الكمية U-TS هي دالة حالة وتسمى دالة هلمهولتز Helmholtz function أو طاقة هلمهولتز Helmholtz energy نسبة إلى العالم الفيزيائي الألماني ليدويك هلمهولتز (1821-1894) Ludwing Ferdinaad Von Helmholtz ويرمز لها بالرمز A وهي:

$$A = U - TS \qquad 5-78$$

وعند الاتزان فإن

$$dA = 0 \qquad 5-79$$

وهـذا هـو شـرط الاتـزان عنـدما تكـون درجـة الحـرارة ثابتـة والحجـم يكون ثابتا ايضا حيث أن النظم يتحرك باتجاه أوطأ قيمة لطاقة هلمهولتز كمـا في الشكل 5-21.



شكل 5-21 طاقة هلمهولتز

5-17 التفسير الجزيئي لطاقة كيبس

Molecular interpretation of Gibbs energy

بالرغم من أن دراسة علم الثرموديناميك لا يتأثر بالتصرفات أو الخـواص الذرية أو الجزيئية الفردية ولكن ذلك لا يمنع أن نفسر بعض الظواهر والعلاقات الثرموديناميكية بضوء التركيب الجزيئي.

إن العلاقة بين ΔG و ΔH و ΔS محددة بالمعادلة الآتية:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad 5-80$$

تعد المعادلة 5-80 من معادلات الثرموديناميك المهمة ومن حساب قيمة ΔG للتفاعلات الكيميائية يمكننا التعرف على إمكانية حصول التفاعل بصورة تلقائية أو غير تلقائية.

إن تفكك جزيئة الهيدروجين إلى ذرات يتم وفق المعادلة الآتية:

$$H_2 \rightleftharpoons H_2 \qquad 5-81$$

إن اتجاه التفاعل من اليسار إلى اليمين يحصل بصورة محددة وبطيئة جداً عند درجات الحرارة الاعتيادية ولكن الاتجاه المعاكس لذلك يحصل بصورة تلقائية حيث تتحدد ذرات الهيدروجين لتكوين جزيئة الهيدروجين وبهذه العملية تختزل قيمة طاقة كيبس إلى أوطأ ما يمكن بحيث تكون قيمة ΔG سالبة وتحت الظروف الاعتيادية.

تتحدد ذرات الهيدروجين فيما بينها بتفاعل باعث للحرارة Exothermic وعند الظروف الاعتيادية حيث أن:

$$\Delta H(2H \rightarrow H_2) < 0 \qquad 5-82$$

أضف إلى ذلك فإن قيمة التغير بالانتروبي سالبة أيضاً، وذلك لأن اتحاد ذرات الهيدروجين وتحولها إلى جزيئات يؤدي إلى ترتيب النظام بصورة أفضل مما هو علية في الحالة الذرية حيث أن:

$$\Delta(2H \rightarrow H_2) < 0 \qquad 5-83$$

وبالعودة للمعادلة 5-80 يتضح الآتي:

$$\Delta G_{<0} = \Delta H_{<0} - T\Delta S \qquad 5-84$$

إذا كانت قيمة T صغيرة فإن القيمة النهائية لـ ΔG تكون سالبة وهذا ما يفسر تحول ذرات الهيدروجين إلى الحالة الجزيئية عند درجات الحرارة الاعتيادية

حيث يحصل ذلك بصورة تلقائية. أما في درجات الحرارة العالية جداً فإن الحد $T\Delta S$ سيكون كبيراً وبقيمة سالبة وللحد الذي يجعل قيمة الحد أكبر من ΔH وبالتالي ستكون قيمة ΔG موجبة وهذا ما يفسر عدم تلقائية تحول ذرات الهيدروجين إلى جزيئات عند درجات الحرارة العالية جداً بل على العكس حصول تفكك جزيئات الهيدروجين إلى ذرات وبصورة تلقائية عند تلك الدرجات الحرارية.

مثال آخر على ذلك هو تكون جزيئات الماء باتحاد جزيئتين من غاز الهيدروجين وجزيئة من غاز الأوكسجين:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O \qquad 5-85$$

والتفاعل كما هو معروف باعث للحرارة (أي أن قيمة ΔH سالبة)، كما أن تكون جزيئات الماء يقلل من عدد الجزيئات الكلي ويؤدي إلى نظام أكثر ترتيباً وانتظاماً وهذا يعني أن قمية ΔS للتفاعل اعلاه سالبة:

$$\Delta G_{<0} = \Delta H_{<0} - T\Delta S \qquad 5-86$$

عند الدرجات الحرارية العالية فإن الحد $T\Delta S$ يكون كبيراً وهذا يعني بأن قيمة ΔG بالمعادلة 5-86 ستكون موجبة وبذلك فإن التفاعل التلقائي بالمعادلة 5-85 سيكون بالاتجاه المعاكس (من اليمين إلى اليسار) وبعبارة أخرى فإن جزيئات الماء ستتفكك إلى الهيدروجين والأوكسجين.

من المثالين السابقين نستنتج الآتي:

1- إن درجة الحرارة هي العامل المحدد لفعالية الحد ΔH وΔS ومن ثم تؤثر على القيمة النهائية للتغير بطاقة كيبس ΔG.

2- في التفاعلات الباعثة للحرارة Exothermic غالباً ما تكون قيمة Δq سالبة وخاصة عند درجات الحرارة الاعتيادية.

3- تكون التفاعلات الماصة للحرارة Endothermic تلقائية فقط في حالة أن تكون قيمة الحد $T\Delta S$ كبيرة جداً بحيث يؤدي ذلك إلى إبقاء قيمة ΔG سالبة.

4- تكون قيمة ΔG مساوية للصفر في حالة الاتزان وتكون قيمتها موجبة في التفاعلات غير التلقائية.

5- عند درجة حرارة الصفر المطلق تكون:

$$\Delta G = \Delta H \qquad 5-87$$

6- عند درجات الحرارة العالية جداً تكون قيمة التغير بالانتروبي هي العامل المحدد لتلقائية التفاعل.

5-18 طاقات كيبس للتكوين Gibbs energies of formation

إن طاقة كيبس للتكوين القياسية The standard Gibbs energies of formation ΔG_f° لأي مركب هي التغير في طاق كيبس التي تصاحب تكون المركب في حالته القياسية من عناصره الأولية في حالتها القياسية. يمكن حساب التغير في طاقة كيبس القياسية لأي تفاعل كيميائي (ΔG°) وذلك بجمع طاقات كيبس لتكوين النواتج ويطرح منها طاقات كيبس لتكوين المتفاعلات:

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G_f^\circ\ (Product) - \sum \Delta G_f^\circ\ (Reactant) \qquad 5-88$$

إن القيمة السالبة للتغير في طاقة كيبس القياسية للتفاعل (ΔG°) تعني بأن العملية تلقائية والمركبات التي لها قيم ΔG_f° سالبة تكون مستقرة بالنسبة إلى عناصرها الأولية. المركب الذي يكون طاقة كيبس القياسية للتكوين سالبة يسمى مركبا باعثا للطاقة Exoergonic compound والمركب الذي تكون طاقة كيبس

القياسية لتكوينه موجبة يسمى مركب ماص للطاقة Endoergonic compound علماً بأن معظم المركبات باعثة للطاقة.

إن تسمية باعث للطاقة أو ماص للطاقة يمكن أن يطلق على العمليات الأخرى فمثلاً في التفاعلات التي تكون فيها قيمة ΔG° سالبة تسمى تفاعلات باعثة للطاقة Exoergonic reaction or Exergonic reactions إما التفاعلات التي تكون فيها قيمة ΔG° موجبة فتسمى تفاعلات ماصة للطاقة Endergonic reactions or Endoergic reactions.

من غير الممكن قياس طاقات كيبس لتكوين الايونات بصورة فردية وذلك لأن مثل هذه التجارب تتضمن وجود ايونات أخرى بشحنات معاكسة. لغرض التغلب على هذه الصعوبة يتم معاملة قياس طاقة كيبس للتكوين مثل معاملة قياس الانثالبية حيث يتم افتراض قيمة طاقة كيبس لتكوين البروتون بالماء تساوي صفرا ويتم حساب طاقات التكوين الحرة لبقية الايونات على هذا الأساس. إن القيم التي يتم الحصول عليها بهذه الطريقة بطاقات كيبس للتكوين الاصطلاحية أو المعتمدة Conventional Gibbs energy of formation.

تجدر الإشارة هنا إلى حالة خاصة تطبق على التفاعلات التي تشتمل وجود ايونات الهيدروجين حيث أن ΔG^{θ} وهي دالة كيبس القياسية والتي يفترض أن يكون النظام فيها عند دالة حامضية تساوي صفر، أما إذا كانت قيمة الدالة الحامضية غير ذلك فيتم كتابة طاقة كيبس عند الظروف القياسية عدا قيمة pH حيث لا تساوي صفر بالشكل $\Delta G^{\theta\prime}$ وهي تختلف عن ΔG^{θ}.

إذا كان لدينا التفاعل الآتي:

$$\Delta G^{\theta 1} = \Delta G + RT \ln \frac{(C)(D)(H^{+})}{(A)(B)} \qquad 5-89$$

حيث أن (A) و(B) تمثل الفعاليات القياسية لمكونات المواد المتفاعلة في حين أن (C) و(D) هي الفعاليات القياسية لمكونات المواد الناتجة وجميعها عند وحدة الفعالية أي تساوي1 ما عدا قيمة (H^{+}) لا تساوي واحدا. لذلك فان المعادلة 5-89 يتم اعادة كتابتها كالاتي:

$$\Delta G^{\theta 1} = \Delta G^{\theta} + RT \ln \left(H^{+}\right) \qquad 5-90$$

$$\Delta G^{\theta 1} = \Delta G^{\theta} + RT\ 2.303\ \log\left(H^{+}\right) \qquad 5-91$$

$$pH = -\log\left(H^{+}\right) \qquad 5-92$$

وهذا يعني أن

$$\Delta G^{\theta 1} = \Delta G^{\theta} + 2.303\ RTpH \qquad 5-93$$

19-5 طاقة كيبس والشغل ألرجوعي
Gibbs energy and reversible work

عندما يتم ضغط الغاز رجوعياً عند درجة حرارة ثابتة فإن الشغل المنجز سيزيد طاقة كيبس، أو الشغل ألرجوعي المنجز عندما يتم ضغط كمية من الغاز (n مول) عند درجة حرارة T من الحجم V_1 إلى الحجم V_2 يساوي:

$$W_{rev} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \qquad 5-94$$

إن حصول هذه العملية عند درجة حرارة ثابتة (تماثل حراري) يعني عدم حصول أي تغير بالطاقة الداخلية وهذا يعني حسب القانون الأول للثرموديناميك بأن كمية الحرارة الممتصة من قبل النظام سالبة بالنسبة للشغل المنجز على النظام:

$$Q_{rev} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad 5-95$$

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad 5-96$$

لا يوجد هنالك أي تغير بالانثالبية (الانثالبية هي دالة لدرجة الحرارة فقط)، لذلك فإن التغير بطاقة كيبس تساوي:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \qquad 5-97$$

$$= nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \qquad 5-98$$

وهذا يعني أن التغير بطاقة كيبس يساوي الشغل الرجوعي المنجز على النظام.

هنالك علاقة مهمة تظهر ما بين طاقة كيبس والشغل في العمليات التي تحصل عند ثبوت درجة الحرارة وثبوت الضغط.

من المعلوم أنه بالإمكان تصنيف أنواع الشغل إلى نوعين وهما:

1- الشغل الناتج من التغير بالحجم.

2- الأنواع الأخرى من الشغل.

فمثلاً عند عمل الخلية الكيميائية الكهربائية فهنالك تغير بسيط جداً يحصل بالحجم وبذلك هنالك شغل منجز على المحيط أو أن المحيط يعمل شغلاً على النظام، والشغل الآخر والمهم هو الشغل الكهربائي المنجز عند تشغيل الخلية الكهربائية، وبصورة عامة يمكننا القول بأن هنالك شغلا يسمى شغل PV (PV work) وأي نوع آخر من الشغل ويرمز له بالرمز (W_{non-pv}) تساوي أيضا التغير بطاقة كيبس للعملية الرجوعية التي تحصل عند درجة حرارة ثابته وضغط ثابت.

من تعريف كيبس فإن:

$$G = H - TS = U + PV - TS \qquad 5-99$$

وعند حصول أي تغير في النظام فإن:

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \qquad 5-100$$

عندما تكون درجة الحرارة ثابتة والضغط ثابت فإن:

$$dG = dU + pdV - TdS \qquad 5-101$$

ومن القانون الأول للثرموديناميك حيث أن ($dU = dQ_p + dw$) وبذلك فإن المعادلة 5-100 ستكون كما يأتي:

$$dG = dQ_P + dW + PdV - TdS \qquad 5-102$$

في العمليات التي تحصل بالنظام عند تغير الحجم (dV) فإن الشغل PV يساوي ($-PdV$) والشغل الكلي سيساوي

$$dW = dw_{pv} + dw_{non-pv} = pdv + dw_{non-pv} \qquad 5-103$$

وبربط هذه المعادلة مع المعادلة 5-101 نحصل على:

$$dG = dQ_p + dw_{non-pv} - TdS \qquad 5-104$$

وبما أن العملية رجوعية فإن ($dQ_p = Tds$) وبذلك فإن:

$$dG = dw_{non-pv} \qquad 5-105$$

أو أن:

$$\Delta G = W_{non-pv} \qquad 5-106$$

5-20 علاقات ماكسويل: Maxwell relations

في العمليات التي يحصل فيها تغير متناهي الصغر والتي تتضمن شغل PV فقط فإن الربط فيها بين قانوني الثرموديناميك الأول والثاني ينتج:

$$dU = dw + dQ = -PdV + TdS \qquad 5-107$$

وفي حالة dH فإن:

$$dH = d(U + PV) = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP \qquad 5-108$$

$$dH = -PdV + TdS + PdV + VdP = VdP + TdS \qquad 5-109$$

وبطريقة مشابهة بالنسبة لحساب طاقة هلمهولتز وطاقة كيبس فإن:

$$dA = d(U - TS) = dU - TdS - SdT \qquad 5-110$$

$$dA = -PdV + TdS - TdS - SdT = -PdV - SdT \qquad 5-111$$

$$dG = d(H - TS) = dH - TdS - SdT \qquad 5-112$$

$$dG = VdP + TdS - TdS - SdT = VdP - SdT \qquad 5-113$$

ومن المعادلات السابقة نفسها من 5-106 الى 5-114 عمليات رياضية بسيطة نستنتج الآتي:

$$dU = PdV + TdS = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_s dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v dS \qquad 15\text{-}115$$

$$dH = Vdp + TdS = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_s dP + \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS \qquad 15\text{-}116$$

$$dA = -PdV - TdS = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_s dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v dT \qquad 15\text{-}117$$

$$dG = Vdp - SdT = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT \qquad 15\text{-}118$$

يمكننا الحصول على علاقات مهمة من المعادلات أعلاه فمثلاً يمكننا الحصول على العلاقات الآتية من المعادلة 5-115:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad , \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \qquad 5\text{-}119$$

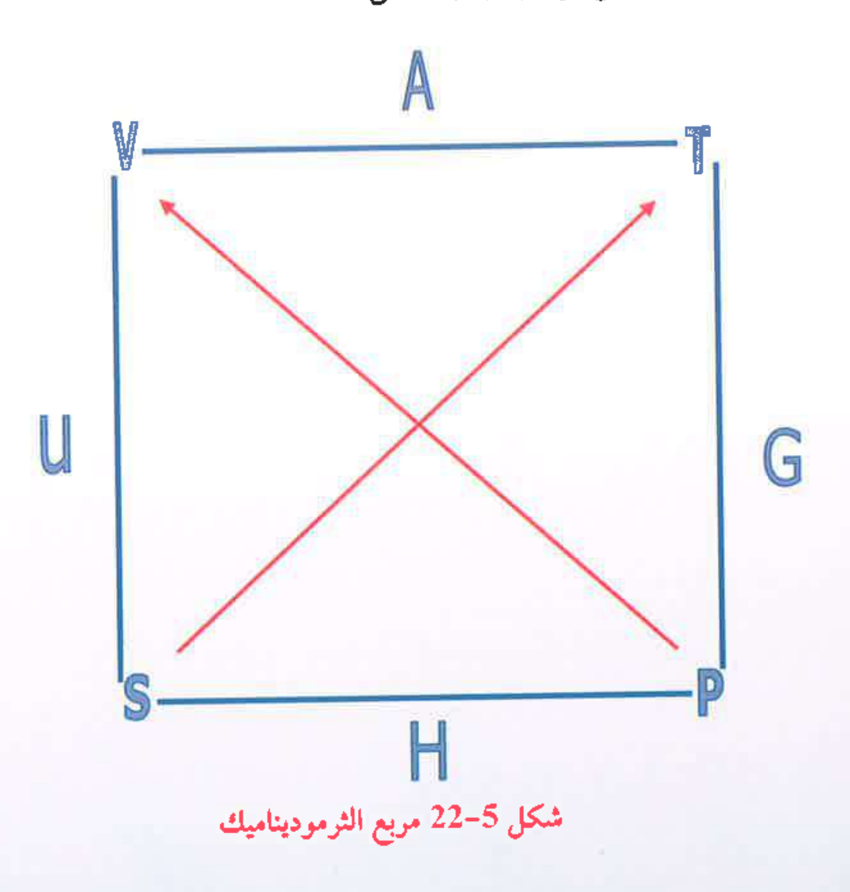
ومن المعادلات 5-115 إلى المعادلة 5-117 نحصل على العلاقات الآتية:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_s = V \quad , \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \qquad 5\text{-}120$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial v}\right)_T = -P \quad , \quad \left(\frac{\partial \mathrm{H}}{\partial \mathrm{T}}\right)_v = -\mathrm{S} \qquad 5\text{-}121$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad , \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \qquad 5\text{-}122$$

هنالك وسيلة لتذكر العلاقات الثمانية المذكورة في المعادلات 5- 119 إلى 5-122 يمكن توضيحها بالشكل 5−22



شكل 5−22 مربع الثرموديناميك

يمكن ان نفهم هذه العلاقات وطريقة رسم المربع الثرموديناميك مما يأتي:

1- لقد تم اختيار العوامل الثرموديناميكية ووضعها على اضلاع المربع والزوايا وفق العلاقات الاتية:

$$H = f(S, P)$$
$$U = f(S, V)$$
$$G = f(T. P)$$
$$A = f(T, V)$$

2- اتجاه الاسهم يحدد اشارة المشتقة. اذا كان السهم يشير الى العامل الثرموديناميكي فتكون اشارة المشتقة سالب والعامل الثرموديناميكي عند قاعدة السهم فتكون اشارة المشتقة موجبة.

من ذلك نحصل على :

$$dU = TdS - PdV \qquad 5-123$$

$$dA = PdV - SdT \qquad 5-124$$

$$dH = VdP + TdS \qquad 5-125$$

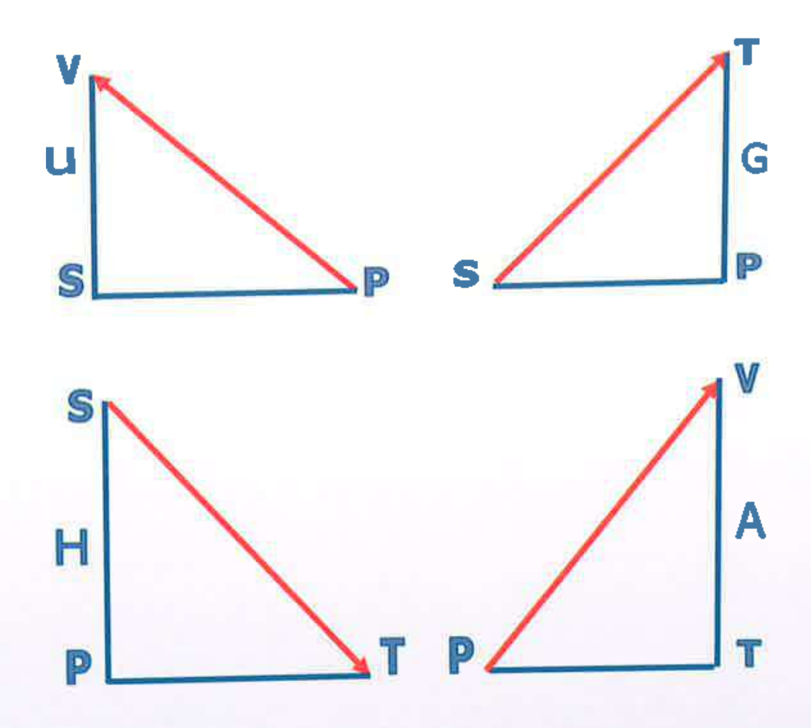
$$dG = VdP - SdT \qquad 5-126$$

العلاقات الموضحة بالمعادلات 5-123الى 5-126 هي نفس العلاقات التي تم الحصول عليها من المعادلات 5-108الى 5-114.

الشكل 5-23 يمثل تجزئة لمربع الثرموديناميك. من هذت الشكل يمكن ان نحصل على العلاقات الاتية:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \qquad 5-127$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad 5-128$$



شكل 5-23 اشكال علاقات ماكسويل

5-21 الضغط الفعال والنشاطية Fugacity and Activity

سبق وأن ذكرنا بالمعادلة 5-95 بأن التغير بطاقة كيبس في عمليات التماثل الحراري عند تمدد 1 مول من غاز مثالي رجوعياً يساوي:

$$\Delta G_m = RT \ln \frac{V_1}{V_2} = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \qquad 5-129$$

G_m تمثل الحالة القياسية لطاقة كيبس المولارية عند أي ضغط إذا كان

الضغط الابتدائي (P_1) يساوي 1 بار و G_m° تمثل طاقة كيبس المولارية القياسية عند هذا الضغط فإن G_m تساوي:

$$G_m = G_m^{\circ} + RT\,(P/bar) \qquad 5-130$$

إذا كان الغاز غير مثالي (غاز حقيقي) فلا يمكن تطبيق المعادلة 5-123 والمعادلة 5-130، لذلك قام العالم الأمريكي الكيميائي كلبرت لويس Gilbert Newton Lewis (1875-1946) بتقديم دالة جديدة سميت الضغط الفعال fugacity وأعطيت الرمز f وهي تمثل قيمة الضغط المعدل لكي يتناسب مع الحيود عن التصرف المثالي وهي تساوي ضغط الغاز عندما يكون الغاز مثاليا.

وللغاز الحقيقي يتم إعادة كتابة المعادلة 5-129 وفق الآتي:

$$\Delta G_m = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \qquad 5-131$$

ويعاد كتابة المعادلة 5-130 وفق الآتي:

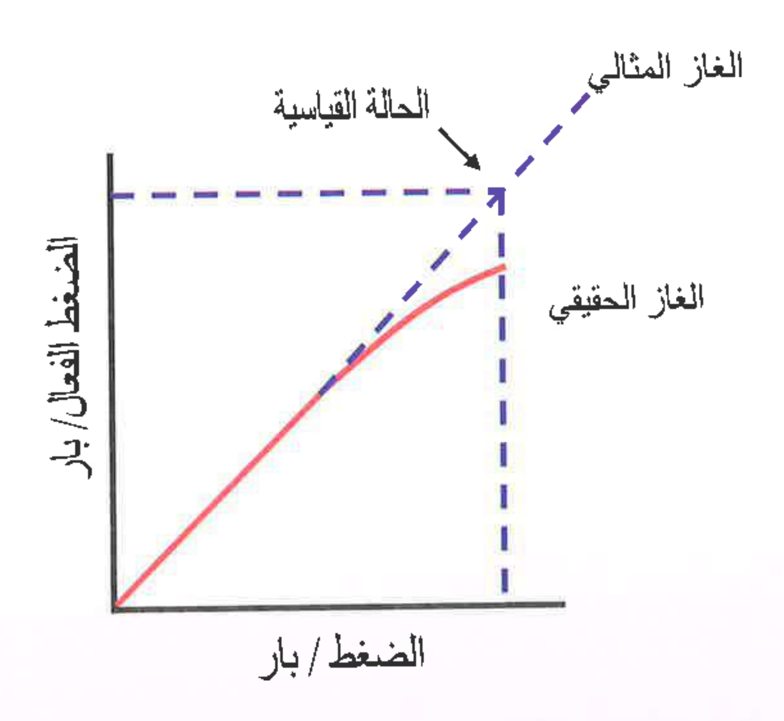
$$G_m = G^{\circ}{}_m + RT \ln\left(\frac{f}{bar}\right) \qquad 5-132$$

تسمى نسبة الضغط الفعال عند أي حالة إلى الضغط الفعال عند الحالة القياسية بالفعالية Activity ويرمز لها بالرمز a، بما أن قيمة الضغط الفعال للغاز المثالي عند الحالة القياسية يساوي 1 بار فإن المعادلة 5-132 يمكن إعادة كتابتها كالآتي:

$$G_m = G_m^{\circ} + RT \ln a \qquad 5-133$$

الشكل 5-24 يمثل علاقة الضغط الفعال بالضغط بالنسبة للغاز الحقيقي والغاز المثالي حيث أن الغاز يتصرف مثالياً كلما كان الضغط واطئاً وذلك بسبب

قلة تأثير قوى التجاذب بين الجزيئات كما أن حجم الجزيئات يعتبر قليلاً عند مقارنته مع الحجم الكلي للغاز.



شكل 5-24 علاقة الضغط الفعال بالضغط للغاز المثالي والغاز الحقيقي

5-22 معادلة كيبس و هلمهولتز The Gibbs – Helmholtz equation

إن تغير طاقة كيبس مع درجة الحرارة هي احدى العمليات الكيميائية المهمة. المعادلة 5-122 والتي تم ذكرها سابقاً تمثل هذه العلاقة.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \qquad 5-134$$

بما أن:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad 5-135$$

إذن يمكننا إعادة كتابة المعادلة 5-134 كما يأتي:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \frac{G-H}{T} \qquad 5-136$$

ويمكننا عادة كتابة المعادلة 5-136 كما يأتي:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)\right]_P = -\frac{H}{T^2} \qquad 5-137$$

تسمى المعادلة 5-137 بمعادلة كيبس وهلمهولتز.

تكون هذا المعادلة أكثر فائدة عندما تطبق على التغيرات التي تحصل في الزخم , كيميائية كانت أو فيزيائية وبما أن ($\Delta G = G_f - G_i$) حيث أن G_f تساوي طاقة كيبس في حالة النظام النهائية و G_i طاقة كيبس في حالة النظام الابتدائية وبذلك بإمكاننا إعادة كتابة 5-137 كما يأتي:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right)\right]_P = \frac{\Delta H}{T^2} \qquad 5-138$$

وهو شكل من أشكال معادلة كيبس و هلمهولتز.

المواد المتفاعلة والناتجة من التفاعل في حالتها القياسية فيمكن للمعادلة أن تأخذ شكلا آخر وهو:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G^\circ}{T}\right)\right]_P = \frac{\Delta H^\circ}{T^2} \qquad 5-139$$

امثلة الفصل الخامس

مثال 5-1: احسب قيمة التغير بالانتروبي عند تسخين غاز مثالي احادي الـذرة من 298 كلفن الى 350 كلفن.

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} = nC_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$\Delta S = (1mol)\left(\frac{3}{2}R\right)\ln\left(\frac{350}{298}\right)$$

$$\Delta S = 2\,J\,K^{-1}$$

مثال 5-2: احسب ΔS°_{rec} للتفاعل الاتي:

$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$$

اذا كانت لديك المعطيات الاتية:

المادة	S° ($JK^{-1}.mol^{-1}$)
CH_4 (g)	186.2
O_2 (g)	205.03
CO_2 (g)	213.64
H_2O (g)	188.72

$$\sum S^{\circ} products = 1mol\,CO_2\left(\frac{213.64J}{K.molCO_2}\right) + 2mol\,H_2O\left(\frac{188.72J}{K.molH_2O}\right) = 591.08$$

$$\sum S^{\circ} reactants = 1\ mol CH_4 \left(\frac{186.2 J}{K.mol CH_4}\right)$$

$$+ 2 mol O_2 \left(\frac{205.03 J}{K.mol O_2}\right)$$

$$= 596.3$$

$$\sum S^{\circ}_{reaction} = \Sigma S^{\circ}_{products} - \Sigma S^{\circ}_{reactants}$$

$$= (591.08 - 596.3)\ JK^{1-}$$

$$= -5.2\ J\ K^{-1}$$

تبين النتيجة بان التغير بالانتروبي سالب بالرغم من ان العملية غير رجوعية ولكن هنالك مناقشة حول التلقائية لهذه العملية واذا ماصحت تسمية التلقائية عليها فان الانتروبي لم تعط الصورة الكاملة للتفاعل.

عند حل هذا المثال هنالك ملاحظتان مهمتان يجب الانتباه اليهما، الاولى هو اننا لم نعرف (بتشديد العين وكسر الراء) انتروبي التكوين Entropy of formation, $\Delta S_f°$، وثانيهما هو ان انتروبي التكوين للعناصر لا تساوي صفر.

مثال 5-3: قالبان من الحديد تم وضعهما في حالة تماس وكانت درجة حرارةالاول 273 كلفن والثاني 373 كلفن. وضح ماذا سيحصل ثم احسب التغير الكلي بالانتروبي. افرض ان السعة الحرارية للقالبين متساوية في حدود درجاتهما الحرارية وتساوي c واهمل التغير بالحجم.

سيتم انتقال الحرارة من الجسم الحار الى الجسم البارد حال تماسهما وسيستمر هذا الانتقال لحين تساوي درجة الحرارة للطرفين بحيث تساوي 323 كلفن.

$$\Delta S = \int_{1}^{2} \frac{dQ_{rev}}{T} = C\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C \ \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$\Delta S = \Delta S_C + \Delta S_H = C\ln\left(\frac{T_f}{T_C}\right) + C\ln\left(\frac{T_f}{T_H}\right) = C\ln\left(\frac{T_f^2}{T_H\, T_C}\right)$$

$$= C\ln\left(\frac{323^2}{273 \times 273}\right) = 0.024\, C$$

نلاحظ بان قيمة التغير بالانتروبي موجبة، كما نلاحظ بان وحدات الانتروبي هي وحدات السعة الحرارية نفسها وهي جول كلفن$^{-1}$.

مثال 5-4: للقالبين في المثال السابق أنفسهما، احسب الشغل المنجز من قبل القالب الحار علما بانه لايوجد مستودع اخر بارد لاستقبال الحرارة المفقودة.

يجب ان نتذكر بانه لا يمكن ان نطرح حرارة من القالب البارد ونحولها الى شغل، لان الانتروبي في القالب الحار ستقل بدون حدوث زيادة في الاجزاء الاخرى من النظام، وهذا مناقض للقانون الثاني للترموديناميك، لذلك نحتاج الى اضافة كمية من الانتروبي الى القالب البارد وبما يساوي ما تم فقدانه من القالب الحار.

$$\Delta S = C \ \ln\left(\frac{T_f^2}{T_H\, T_C}\right) \geq 0$$

$$\Delta S = 0$$

$$T_f = \sqrt{T_H \; T_C} = 319$$

$$Q_H = c(T_H - T_f)$$

$$Q_C = c(T_f - T_H)$$

لأن الشغل المنجز هو بسبب الحرارة فقط، لذلك سياوي الشغل الاتي:

$$W = Q_H - Q_C$$

$$W = c(T_H + T_C - 2T_f)$$

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{(T_H + T_C - 2T_f)}{(T_H - T_f)} = 0.144$$

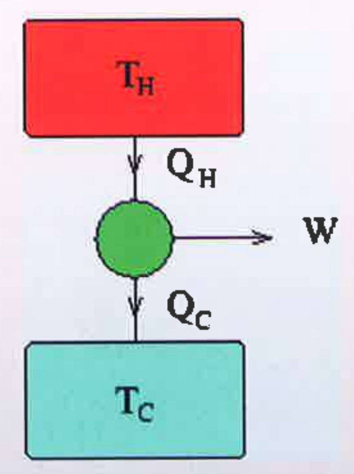
نلاحظ بانه فقط 14٪ من الحرارة تحولت الى شغل.

مثال 5-5: غاز مثالي احادي الذرة تم تحوله ببطأ من الحالة الابتدائية P_1، V_1، T_1 الى الحالة النهائية P_2، V_2، T_2. بين الشغل المنجز وفق الشرط المذكور في العمود الايسر وضعه امام ما يناسبه في العمود الايمن.

a.) ضغط ثابت	i)	$nRT_1 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$
b.) حجم ثابت	ii)	$P_1(V_1 - V_2)$
c.) درجة حرارة ثابتة	iii)	$\frac{3}{2} nR(T_2 - T_1)$
d.) انتروبي ثابتة	iv)	0

a.) ضغط ثابت	ii)	$P_1(V_1 - V_2)$
b.) حجم ثابت	iv)	0
c.) درجة حرارة ثابتة	i)	$nRT_1 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$
d.) انتروبي ثابتة	iii)	$\frac{3}{2}nR(T_2 - T_1)$

مثال 5-6: محطة كهرباء فيها ماكنة حرارية تعمل بين مستودعين حراريين. يحتوي المستودع الاول على بخار الماء درجة حرارة 100م° والمستودع الثاني يحتوي ماء عند درجة حرارة 20م°. ماهي كمية الطاقة الكهربائية القصوى التي يمكن ان تجهزها هذه المحطة لكل جول من الحرارة يؤخذ من بخار الماء. مثل للمحطة برسم تخطيطي.



الكفاءة العظمى للماكنة الحرارية تكون باستخدام دورة كارنوت الانعكاسية وبها:

$$\frac{Q_H}{Q_C} = \frac{T_H}{T_C}$$

$$W = Q_H - Q_C = Q_H(1 - \frac{T_C}{T_H})$$

وعند التعويض نجد بان عندما:

$$Q = 1J$$

يكون الشغل الاعظم يساوي:

$$W_{max} = 0.21J$$

مثال 5-7: ماكنة تعمل بين 150م° و25م° وتستقبل حرارة قدرها 500 جول من المستودع الحار. افترض عدم وجود أي فقدان بسبب الاحتكاك واحسب الشغل المنجز من قبل الماكنة.

$$\varepsilon = \frac{W}{Q_2} = \frac{T_h - T_c}{T_h}$$

$$\varepsilon = \frac{W}{500} = \frac{423.15 - 298.15}{423.15}$$

$$\therefore W = 147.7J$$

مثال 5-8: درجة غليان الماء تساوي 265م° عند 50 جو. قارن بين كفاية الماكنة النظرية عند1جو و50 جو. افرض ان درجة حرارة الحوض المستقبل تساوي 35م°.

$$\varepsilon = \frac{T_h - T_c}{T_h} = \frac{373.15 - 308.15}{373.15} = 0.174$$

$$\varepsilon = \frac{T_h - T_c}{T_h} = \frac{538.15 - 308.15}{538.15} = 0.428$$

نلاحظ هنالك زيادة كبيرة في كفاية الماكنة عند الضغط العالي.

مثال 5-9: تمدد 4 مول من غاز مثالي بثبوت درجة الحرارة من حجم 1 لتر الى 10 لتر عند 300 كلفن. احسب التغير بطاقة كيبس.

$$\Delta G = nRT\ln\frac{V_1}{V_2}$$

$$\Delta G = 2.303\times300\times4\times8.314 \qquad \log\frac{1}{10}$$

$$= 22976.5\times(-1)$$

$$= -22976.5 \quad J$$

$$= 22.977 \quad kJ$$

مثال 5-10: تمدد 2 مول من غاز مثالي رجوعياً وبثبوت درجة الحرارة عند 300 كلفن من ضغط 1 جو الى 0.1 جو. احسب التغير بطاقة كيبس.

$$\Delta G = nRT\ln\frac{P_2}{P_1}$$

$$\Delta G = 2.303 \quad nRT\ \log\frac{P_2}{P_1}$$

$$= 2.303\times2\times8.314\times300 \quad \log\frac{0.1}{1}$$

$$= 11488.2\times(-1)$$

$$= -11.488 \quad kJ$$

الفصل السادس

CHAPTER SIX

القانون الثالث للثرموديناميك

Third Law of Thermodynamics

الفصل السادس

القانون الثالث للثرموديناميك

Third Law of Thermodynamics

الفصل السادس

القانون الثالث للثرموديناميك

Third Law of Thermodynamics

6-1 مقدمة : Introduction

هنالك مقولة عن قوانين الثرموديناميك الاول والثاني والثالث، ملخص هذه المقولة هي ان تتصور نفسك في لعبة، وحسب القانون الاول للثرموديناميك لا يمكنك الفوز اطلاقا في هذه اللعبة، وذلك حسب قانون حفظ الطاقة (لا ربح ولا خسارة)، ولكن حسب القانون الثاني لا يمكنك حتى التعادل، لان الانتروبي في ازدياد، وحسب القانون الثالث انك لا تَستطيعُ الخُرُوج من اللعبةَ لأن الصفر المطلقَ مستحيل الإدراك.

لغرض تصور معنى القانون الثالث للثرموديناميك Third Law of Thermodynamics علينا ان نتصور الماء. جزيئات الماء في الحالة الغازية حرة الحركة الى حد بعيد حيث ان الانتروبي بها عال جدا مقارنة بالحالات الاخرى للماء، ولكن عند تبريد الماء حتى يتم تحويل البخار الى سائل تكون حرية الجزيئات مقيدة ولم تعد حرة كما كانت في الحالة الغازية. تقل حركة الجزيئات اكثر واكثر كلما ازداد التبريد حتى تكون الحركة قليلة جدا (تقتصر على الحركة الاهتزازية) عندما يتجمد الماء . كلما ازداد التبريد تتقيد حركة الجزيئات اكثر واكثر حتى تتوقف الحركة الاهتزازية عندما يتحول الثلج الى الحالة البلورية التامة حيث تتوقف حركة جميع الجزيئات بشكل تام. يعني ذلك عدم وجود الانتروبي، ويحصل ذلك عند درجة الصفر المطلق.

يختص القانون الثالث للثرموديناميك بدرجات الحرارة المنخفضة وصولاً إلى درجة حرارة الصفر المطلق Absolute Zero وعلاقتها بالانتروبي. عندما

تكون درجة الحرارة المطلقة مساوية إلى صفر ($T = 0$) فإن كل طاقات الحركة الحرارية سوف تثبط وإن جميع الجزيئات أو الذرات أو الايونات سترتب بشكل بلوري تام ومنتظم. إن غياب الحركة العشوائية للجزيئات أو الذرات أو الايونات ومن غياب الحركة الحرارية يؤدي إلى أن تصبح الانتروبي للنظام مساوية للصفر ($S = 0$). إن الاستنتاجات التجريبية تشير إلى إمكانية أن تكون الانتروبي مساوية للصفر إذا كانت جميع الجزيئات أو الذرات أو الايونات بصورة بلورية تامة ومرتبة بشكل منتظم.

6-2 الفرق بين حساب انثالبية التفاعل وانتروبية التفاعل:

The Difference between Enthalpy of Reaction and Entropy of Reaction Calculations

الجدول 6-1 يبين قيمة الانثالبية والانتروبية لعنصر الالمنيوم ومركباته. اذا دققنا النظر في الجدول نلاحظ الانثالبية أعطيت بصيغة انثالبية التكوين للحالة القياسية Standard-state enthalpy of formation

جدول 6 -1 معلومات ثرموديناميكية عن الالمنيوم ومركباته

المادة	ΔH_f^o(kJ/mol)	S^o (J/mol.K)
$Al_{(s)}$	28.33	0
$Al_{(g)}$	164.54	326.4
$Al_2O_{3(s)}$	50.92	-1675.7
$AlCl_{3(s)}$	110.67	-704.2

وهذه الكمية تمثل الحرارة المتحررة او الممتصة عندما تتكون المادة من عناصرها الاساسية، فمثلا ان تكون كلوريد الالمنيوم وفق المعادلة الكيميائية الاتية:

$$2Al_{(s)} + 3Cl_{(g)} \rightarrow 2AlCl_{3(s)} \quad \Delta H^{\circ}_{f} = -704.2 Kjmol^{-1} \quad 6-1$$

ان الأرقام المعطاة في الجدول للانثالبيات هي اعداد نسبية حيث تقارن لكل مركب بعناصره الأولية. ان الانثالبيات نسبية لانه لا يوجد هنالك صفر مطلق تقاس على أساسه الانثالبيات، والذي يقاس هو الحرارة التي تبعث او تمتص عند تكون اي مركب. لذلك كل الذي نستطيع قياسه هو الفرق مابين انثالبيات المواد الناتجة من التفاعل وانثالبيات المواد المتفاعلة. تم اعتبار حرارة تكوين العناصر تساوي صفرا في حالتها الثرموديناميكية المستقرة، وعلى ضوء ذلك اخذت انثالبيات المركبات لتكون اكبر او اصغر من ذلك.

ان المعلومات التي تخص الانتروبيات تختلف كليا عن تلك التي تخص الانثالبيات. القانون الثالث للثرموديناميك عرف الانتروبي المطلقة لكل عنصر ومركب عند درجة الصفر المطلق وتعتبر الانتروبي عند الصفر الطلق هي نقطة المصدر Reference Point لباقي قيم الانتروبيات للعنصر او المركب في درجات الحرارة الاخرى، لذلك فان الانتروبيات المعطاة في الجدول 6-1 هي انتروبيات مطلقة S^{o} وليست انتروبيات تكوين ΔS°_{f}، وكما في المثال الاتي:

$$AlCl_{3(s)} \qquad S^{\circ} = 110.67\ Jmol^{-1}.K^{-1}$$

3-6 نظرية نيرنست الحرارية : The Nernst Heat Theorem

قام العالم نيرنست في عام 1906 بوضع نظرية سميت فيما بعد (بنظرية نيرنست الحرارية). تنص نظرية نيرنست الحرارية على:

(أن التغير بالانتروبي المصاحب للتغيرات الفيزيائية والكيميائية يقترب من الصفر عندما تقترب درجة الحرارة المطلقة من الصفر أي أن $S \rightarrow 0$ عندما

$T \rightarrow 0$ وهذا يؤدي إلى أن كل المواد الموجودة ضمن التحول منتظمة وبصـورة بلورية تامة).

لغرض توضيح ما جاء بهذه النظرية دعنا نتفحص المثال التجريبي الآتي:

إذا اعتبرنا أن الانتروبي لتحول الكبريت ألمعـيني Orthorhombic Sulfur يساوي $S_{(\alpha)}$ وللكبريت الموشـوري Monoclinic Sulfur يسـاوي $S_{(\beta)}$ والـتي يمكـن حسـابها مـن المعلومـات المتـوفرة عـن الـتغير بالانثالبيـة والـتي تسـاوي $(-402Jmol^{-1})$ عند درجة حرارة التحول والبالغة 369 كلفن.

$$\Delta_{S_{tran}} = S_{m(\alpha)} - S_{m(\beta)} \qquad 6-2$$

$$= \frac{-402\,Jmol^{-1}}{369} = -1.09\,J\,K^{-1}mol^{-1}$$

إن الـتغير بـالانتروبي لكـل مـن الكبريـت ألمعـيني والكبريـت الموشـوري يمكن حسابها باستخدام قيم السعات الحراريـة بـين T=0 وT=369 كلفـن وقـد وجدت كالأتي:

$$S_{m\,(\alpha)} = S_{m\,(\alpha,0)} = +37JK^{-1}mol^{-1} \qquad 6-3$$

$$S_{m\,(\beta)} = S_{m\,(\beta,0)} = +38JK^{-1}mol^{-1} \qquad 6-4$$

وهذا يعني بأن الفرق بالانتروبي يساوي:

$$\Delta S_{tran} = S_m(\alpha,0) - S_m(\beta,0) = -1JK^{-1}mol^{-1} \qquad 6-5$$

ومن المعادلات أعلاه نستنتج مايأتي:

1- الفرق بالانتروبي المحسوب من المعلومات المتوفرة عن التغيير بالانثالبية لا تختلف عن تلك التي تم حسابها بأستخدام قيم السعات الحرارية.

2- إن التغير بالانتروبي نتيجة التحول يساوي تقريبا صفر وكما موضح في المعادلة الاتية:

$$S_m(\alpha,0) - S_m(\beta,0) \cong 0 \qquad 6-6$$

وهذا ما يطابق ما جاء بالنظرية (نظرية نيرنست الحرارية).

6-4 درجات الحرارة الواطئة جدا : Very Low Temperatures

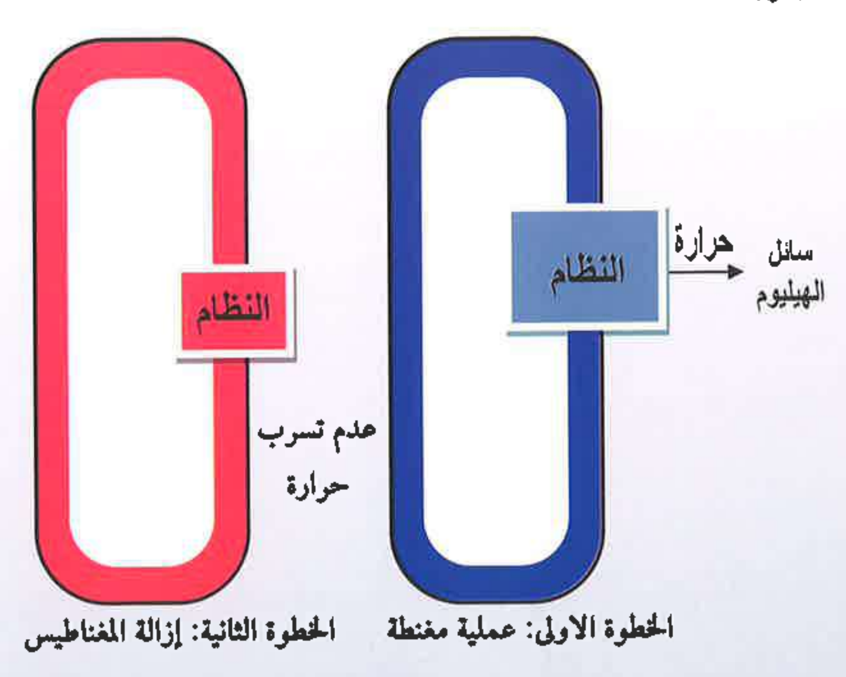
هنالك تقنيات مختلفة تم استخدامها للحصول على درجات حرارة واطئة وكانت أول التقنيات نجاحاً هو استخدام الثلاجة المنزلية حيث يتم تحت ظروف معينة تضغط الغازات ثم تمدد الغازات مما يؤدي الى التبريد ونتيجة للشغل المنجز لمقاومة التجاذب المتبادل بين الجزيئات. هذا هو تطبيق لتأثير جول وثومسون.

النتروجين السائل الذي يغلي عند درجة 77 كلفن والذي تم إنتاجه تجاريا باستخدام هذا الأسلوب وعند إجراء عمليات تمدد متعاقبة للغاز أولاً مع النتروجين ثم مع الهيدروجين وأخيراً مع الهيليوم، حيث قام العالم الهولندي الفيزيائي هيكي اونيس (1853-1926) بتسييل غاز الهيليوم وذلك عام 1808 وبذلك تم الوصول إلى درجة حرارة اقل من واحد كلفن.

في عام 1926 قام العالمان، وكل لمفردة، بإجراء تجارب مشابهه حيث قام العالم الكيميائي الأمريكي فرانكس كايكيو (1895-1982) والعالم الكيميائي الهولندي بيترديباي (1884-1966) حيث تم إجراء تغير في درجة الحرارة خلال عمليتي مغنطة وإزالة المغنطة Magnetization and Demagnetization. يتم استخدام عناصر الأتربة النادرة حيث لها متاثرية بارا مغناطيسية عالية High Paramagnetic Susceptibilities.

إن الايونات الموجبة تتصرف وكأنها مغناطيس صغير حيث أنها تتراصف عندما تتعرض للمجال المغناطيسي وبذلك كأنها في أوطأ انتروبي في هذه الحالة، وعندما نقوم بإزالة المجال المغناطيسي فإن الانتروبية تزداد.

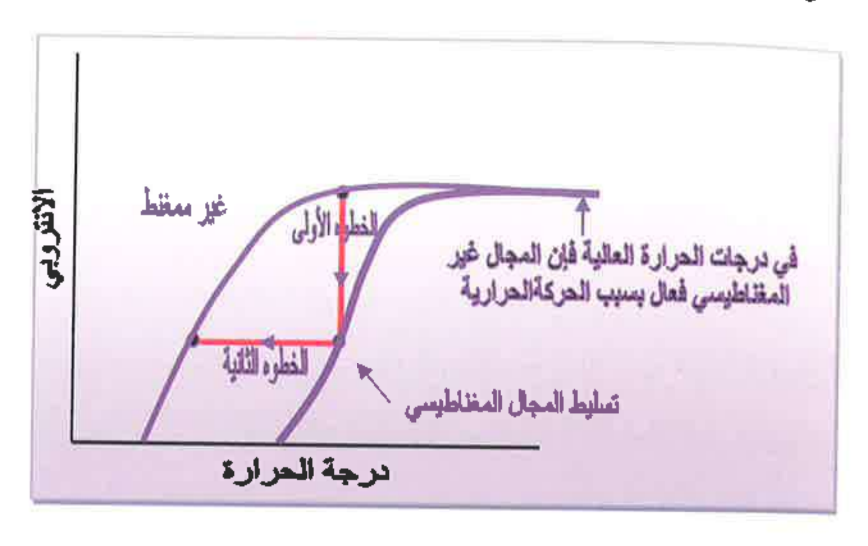
الشكل 6-1 يوضح كيفية الحصول على درجة حرارة واطئة باستخدام هذه التقنية حيث يتم وضع ملح متوازي المغناطيسية Paramagnetic مثل كبريتات الكادولينيوم المائية Gadolinium(3) sulfate octahydrate $[Gd_2(SO_4)8H_2O]$ حيث كل ايون من ايونات الكادولينيوم يحتوي على الكترونات غير مزدوجة مفصولة عن الأخرى بواسطة كرات من جزيئات ماء التبلور.



شكل 6-1 الحصول على درجة حرارة واطئة بعملية المغنطة الادياباتيكية

تمثل الخطوة الأولى عملية المغنطة والثانية إزالة المغناطيس المنحني الموضح

بالشكل 6-2 يوضح اختزال درجة الحرارة بالخطوتين المذكورتين في أعلاه.



شكل 6-2 تغير الانتروبي باختلاف درجة الحرارة نتيجة لتسليط المجال المغناطيسي

عندما يوضع الملح ين قطبي المغناطيس الكهربائي ويبرد إلى درجة حرارة 1 كلفن عندها يسلط المجال المغناطيسي والحرارة الناتجة يُسمح لها بالمرور أو التحول إلى المحيط البارد والذي يمثل سائل الهيليوم وهذا هو ما يحصل بالخطوة الأولى.

في الخطوة الثانية يتم عزل النظام ويتم إزالة المجال المغناطيسي وتمثل هـذه العملية استرخاء اديباتيكي Adiabatic Relaxation والتي تؤدي إلى تبريد النظام إلى درجة حرارة 0.005 كلفن.

يمكن الوصول إلى درجة حرارة قدرها 0.000001 كلفن وذلك بالاستفادة من خاصية المغناطيس النووي Nuclear Magnetic. المغناطيس النـووي اصـغر من المغناطيس النووي الموجود في كبريتات الكادولينيوم المائية بحوالي 2000 مرة.

6-5 القانون الثالث للدينمية الحرارية:

Third Law of Thermodynamics

القانون الثالث للثرموديناميك، كغيره من قوانين الثرموديناميك تمت صياغته بعدة صيغ، وكل الصيغ تربط مابين قيمة الانتروبي ودرجة حرارة الصفر المطلق.

إن أول تعريف لقانون الثرموديناميك الثالث جاء سنة 1923م من قبل لويس وراندال Gilbert N. Lewis and Merle Randall ونصه:

(إذا كانت الانتروبي لكل عنصر في حالة بلورية معينة صفرا بدرجة الصفر المطلق عندئذ تصبح المواد في الحالة البلورية التامة).

تشير الدراسات بأنه لا يمكن الوصول الى درجة حرارة الصفر المطلق، وبصورة عامة يمكن ان يأخذ قانون الثرموديناميك الثالث الصيغة الاتية:

(لا يمكن بأية طريقة عمل مهما كانت مثالية أن تختزل درجة أي نظام لدرجة الصفر المطلق بعدد محدد من العمليات).

وكما هو الحال في قانوني الثرموديناميك الأول والثاني يعد قانون الثرموديناميك الثالث ناشئا من التجربة بدرجة كبيرة، أي يقود للنتائج المستحصلة نفسها من التجارب المباشرة وله أيضا اسنادات نظرية متعددة. والآن يمكن تعريف قانون الثرموديناميك الثالث بأبسط التعابير:

(إن الانتروبي للصلب البلوري التام لأية مادة نقية صفرا عند درجة حرارة الصفر المطلق).

يؤكد القانون الثالث للثرموديناميك ان انتروبي اي نظام عند درجة الصفر المطلق يعد ثابتا محددا ومهما، لان اي نظام من الانظمة يكون عند هذه الدرجة عند ادنى مستوى للطاقة (المستوى الارضي Ground State) ويكون بذلك في حالته البلورية التامة.

6-6 الانتروبيات المطلقة: Absolute Entropies

عندما نأخذ بنظر الاعتبار ما جاء بنظرية نيرنست الحرارية فإن الانتروبي يساوي صفر لكل مادة بلورية عند درجة حرارة الصفر المطلق وعلية فإنه من الممكن أن نحسب انتروبي المواد عند أي درجة حرارية أخرى أعلى من درجة الصفر المطلق وذلك بالتركيز على العمليات الرجوعية والتي بها يتم رفع درجات الحرارة للدرجة الحرارية التي تزيد حساب الانتروبي بها. الجدول 6-2 يتضمن قيم الانتروبي لبعض المواد عن 25م^{0}وتحت ضغط 1 بار.

جدول 6-2 قيم الانتروبي لبعض المواد عن25م° وتحت ضغط 1 بار

المادة	الحالة	الانتروبي S° /$JK^{-1}mol^{-1}$
الكاربون	صلب (الكرافيت)	5.74
الهيدروجين	غاز	130.68
الأوكسجين	غاز	205.14
النتروجين	غاز	191.61
ثاني أوكسيد الكاربون	غاز	213.60
الماء	سائل	69.91
الامونيا	غاز	192.45
الإيثان	غاز	229.60

المادة	الحالة	الانتروبي S° /$JK^{-1}mol^{-1}$
الميثانول	سائل	219.56
الايثانول	سائل	126.80
حامض الخليك	سائل	160.70
الاستلديهايد	غاز	250.30
اليوريا	صلب	104.60

إذا تمكنا من حساب الانتروبيات المطلقة لكل المواد المشتركة في التفاعل الكيميائي فمن السهولة حساب انتروبي التفاعل وفق المعادلة الآتية:

$$\Delta S = \sum S_{product} - \sum S_{reactant} \qquad 6-7$$

الجدول 6-3 يبين المقارنة ما بين انتروبي التفاعل لبعض التفاعلات الكيميائية عند 25°م وتحت الضغط الجوي الاعتيادي المحسوب من القانون الثالث للثرموديناميك وتلك التي تم الحصول عليها بالتجربة العملية.

جدول 6-3 قيم انتروبي التفاعل لبعض التفاعلات الكيميائية عند 25°م وتحت الضغط الجوي

التفاعل	ΔS المحسوبة من القانون الثالث $JK^{-1}mol^{-1}$	ΔS المحسوبة من التجربة $JK^{-1}mol^{-1}$
$Ag_{(s)} + \frac{1}{2} Cl_{2(g)} \rightarrow AgCl_{(s)}$	-57.9	-57.4
$Zn_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow ZnO_{(s)}$	-100.7	101.4
$C_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)}$	84.8	89.45
$CaCO_{3(s)} \rightarrow CaO_{(g)} + CO_{2(g)}$	160.7	159.1

7-6 انتروبي تحول الحالة (تغير الطور) عند درجة حرارة التحول

The Entropy of Phase transition at the transition temperature

يحصل تغير في الانتروبي عندما تتحول المادة من حالة إلى أخرى (من طور إلى آخر) وذلك لأن تغير المادة من حالة إلى أخرى يتبعه تغير في ترتيب جزيئات المادة. مثلاً عند تحول المادة من حالة الانجماد (الطور الصلب) إلى حالة الغليان (الطور السائل) يتغير ترتيب الجزيئات في المادة وبالتالي يتغير الانتروبي وكذلك عند تبخر المادة وتحولها من الطور السائل إلى الطور الغازي فإن الجزيئات تتباعد فيما بينها وتزداد انتروبيتها بصورة كبيرة.

إذا افترضنا وجود نظام معين في حالة اتزان مع محيطة عند درجة تحول اعتيادية Normal transition temperature (T_{trs}) حيث يوجد طوران للمادة في حالة اتزان تحت ضغط1 جو وهذه الدرجة تساوي صفر درجة مئوية (حيث يمكن أن يوجد الثلج وسائل المادة في حالة اتزان عند هذه الدرجة تحت ضغط1 جو) أو قد تكون هذه الدرجة (T_{trs}) تساوي 100 درجة مئوية (حيث يمكن أن يوجد سائل الماء مع بخاره في حالة اتزان عند هذه الدرجة).

إن أي عملية انتقال للحرارة بين النظام ومحيطة عند درجة حرارة الانتقال هي عملية رجوعية بين طورين، ولأن التحول يحصل تحت ضغط ثابت فإن $\Delta H_{trs} = Q$ وبذلك فإن التغير المولاري بالانتروبي للنظام يساوي:

$$\Delta S_{trs} = \frac{\Delta H_{trs}}{T_{trs}} \qquad 6-8$$

عندما تكون حالة التحول باعثة للحرارة Exothermic $\Delta H_{trs} < 0$ كما في حالة الانجماد أو التكثيف يكون التغير بالانتروبي سالبا حسب المعادلة 6-7 وهذا يعني بأن النظام يتحول إلى الحالة التي تكون فيها الجزيئات أكثر ترتيبا

وأكثر انتظاما. أما إذا كان حالة التحـول ماصـاً للحـرارة Endothermic حيـث تكون $\Delta H_{trs} > 0$ كما في حالة الانصهار أو في حالة التبخر والنتيجة النهائية حسب المعادلة 6-8 سيكون التغير بالانتروبي موجباً وهذا مـا يعكـس تحـول النظـام إلى الحالة غير النظامية حيث من المؤكـد بـأن ترتيـب النظـام هـو في الحالـة السـائلة هو أفضل منه في الحالة الغازية وترتيـب النظـام في الحالـة الصـلبة أكثـر منـه في الحالة السائلة.

الجدول 6-4 يبين الانتروبي القياسي لحالة الانتقال ودرجة التحول لبعض المواد والجدول 6-5 انتروبي التبخر لبعض السوائل.

جدول 6- 4 الانتروبي القياسي لحالة الانتقال ودرجات حرارة التحول لبعض المركبات $\Delta S_{trs}/JK^{-1}\ mol^{-1}$

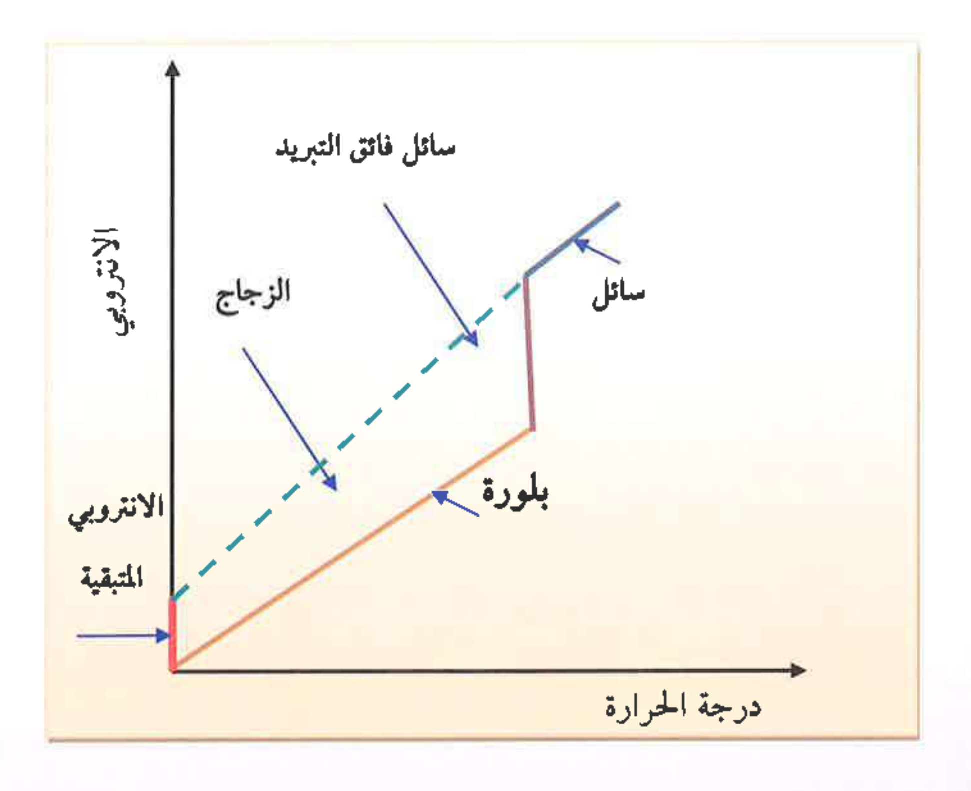
المادة	الانصهار عن (T_f)	التبخر عند (T_b)
Ar	14.17 (83.8K)	74.53(87.3K)
Br_2	39.66 (265.9K)	88.61(332.4K)
C_6H_6	38.00(278.6K)	87.19(353.2K)
CH_3COOH	40.4(289.8K)	61.9(391.4K)
CH_3OH	18.03(175.2K)	104.6(337.2K)
Cl_2	37.22(175.2K)	85.38(239.0K)
H_2	8.38(14.0K)	44.96(20.38K)
H_2O	22.00(273.2K)	109.5(373.2K)
H_2S	12.67(187.6K)	87.75(212.0K)
N_2	11.39(63.2K)	75.22(77.4K)
NH_3	28.93(195.4K)	97.41(239.7K)
O_2	8.17(54.4K)	75.63(90.2K)

جدول 6-5 الانتروبي القياسي لتبخر بعض السوائل عند درجة الغليان الاعتيادية

المادة	ΔH_{vap}^{0} / $KJ\ mol^{-1}$	T_b / C°	ΔS_{vap}^{0} / $J\ K^{-1} mol^{-1}$
C_6H_6	30.80	80.10	87.2
CS_2	26.74	46.25	83.7
CCl_4	30.00	76.70	85.8
C_6H_{14}	30.10	80.70	85.1
$C_{10}H_{22}$	38.60	174.00	86.7
C_2H_5OH	38.60	78.30	110.0
H_2S	18.70	-66.40	87.9
Hg	59.30	356.60	94.2
CH_4	8.18	-161.50	73.2
CH_3OH	35.21	65.00	104.1
H_2O	40.70	100.00	109.1

6-8 الانتروبي المتبقية : Residual Entropy

هنالك حالات لا تساوي فيها الانتروبي المطلقة صفراً $S^{o} \neq 0$ حتى عندما عند درجات الصفر المطلق، وهذا خلاف لقانون الثرموديناميك الثالث. تعرف هذه الانتروبي بالانتروبي المتبقية Residual Entropy.



شكل 6-3 الانتروبي المتبقية

توجد مثل هذه الظاهرة في حالتين:

1- هنالك بعض المركبات تبقى فيها كمية من الانتروبي حتى في حالتها البلورية التامة. تعود هذه الانتروبي الى التعددية للترتيبات الجزيئية المحتملة في الحالة البلورية multiplicity of possible molecular orientations وتسمى بحالة الانحلال في المستوى الطاقي الادنى (المستوى الأرضي) Degeneracy of the ground state.

2- نظرية نيرنست الحرارية تطبق على الانظمة في حالة الاتزان Equilibrium، والزجاج لا يوجد في حالة اتزان وله زمن استرخاء relaxation time كبير جدا، ولذلك له كمية من الانتروبي حتى عند الصفر المطلق (لاحظ الشكل 6-3).

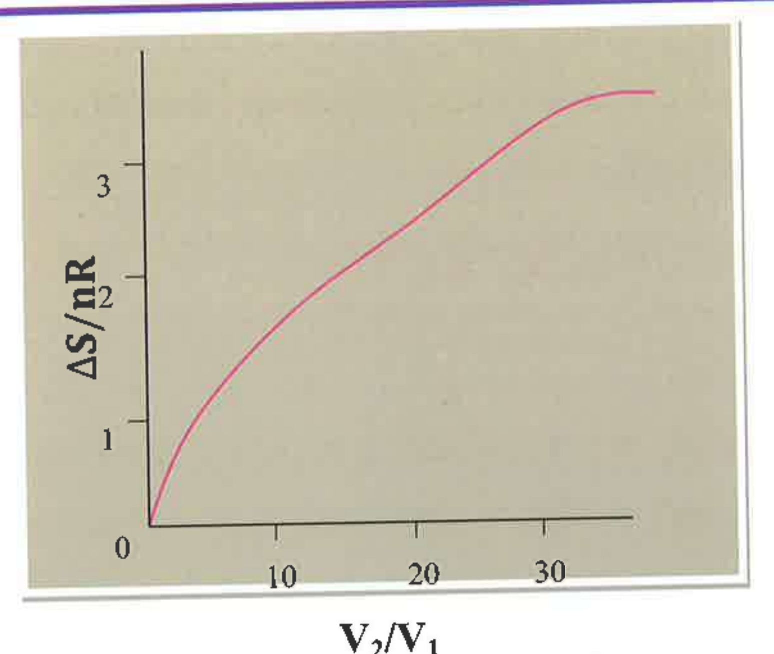
الشكل 6-3 يبين بانه عند الحالة البلورية التامة وعند الصفر المطلق تكون قيمة الانتروبي المطلق صفرا، وهذه القيمة تزداد عند زيادة درجة الحرارة حتى في حالة بقاء المادة في الحالة البلورية. ويتضح من الشكل كذلك بان قيمة الانتروبي للسائل فائق التبريد اقل منه في حالة السائل.

6- 9 انتروبي تمدد الغاز المثالي
The entropy of a Perfect gas expansion

لقد ذكرنا سابقا بأن التغير بالانتروبي للغاز المثالي عند تمدده بتماثل حراري (تمدد ايزوثيرمي) Isothermal Expansion يمكن حسابه وفق المعادلة الآتية:

$$\Delta S = nR\ln\frac{V_2}{V_1} \qquad 6-9$$

حيث أن V_2 هو الحجم النهائي وV_1 هو الحجم الابتدائي للغاز. من المعلوم أن الانتروبي هي دالة حالة لأن ΔS لا تعتمد على المسار بين الحالة الابتدائية والحالة النهائية لذلك فإن المعادلة 6-9 تطبق على كل الحالات سواء اكانت رجوعية أم غير رجوعية. أن اعتماد لوغاريتم الانتروبي على الحجم موضحة بالشكل 6-4.



شكل 6-4 زيادة لوغاريتم الانتروبي للغاز المثالي عند تمدد الغاز بتماثل حراري

ولكن التغير الكلي بالانتروبي يعتمد على الطريقة التي يحصل بها تمدد الغاز. إذا تمدد الغاز رجوعياً فإن التغير بالانتروبي في المحيط يجب أن يكون بقيمة بحيث تعطى التغير النهائي بالانتروبي يساوي صفر ($\Delta S_{tot} = 0$)، ولذلك فإن التغير بالانتروبي للمحيط (ΔS_{sur}) يجب أن يكون سالباً في المعادلة 6-9. اما إذا حصل التمدد بتماثل حراري غير رجوعي Irreversible Isothermal expansion حيث ان W=0 وQ=0 وعليه فأن ($\Delta U = 0$) ونتيجة لذلك ان التغير في الانتروبي الكلية ($\Delta S_{tot} = 0$) والتغير في انتروبي المحيط (ΔS_{sur}) في المعادلة 6-9 ستكون موجبة.

6-10 تغير الانتروبي مع درجة الحرارة

The Variation of entropy with temperature

تستخدم المعادلة الآتية لحساب الانتروبي عند درجة الحرارة النهائية T_2 معلومات الانتروبي عند درجة الحرارة الابتدائية T_1 وكمية الحرارة المبذولة لتغير درجة الحرارة من قيمة إلى قيمة أخرى:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} \qquad 6-10$$

المعادلة 6-10 يمكن إعادة كتابتها بالصيغة الآتية:

$$S_{T_2} = S_{T_1} \int_1^2 \frac{dQ_{rev}}{T} \qquad 6-11$$

بما أن اغلب التفاعلات الكيميائية يتم إجراؤها تحت ضغط ثابت ومن تعريف السعة الحرارية تحت ضغط ثابت:

$$dQ_{rev} = C_p dT \qquad 6-12$$

وطالما أن النظام لا ينجز شغلا بالتمدد، لذلك فإنه تحت ضغط ثابت تكون المعادلة كما يأتي:

$$S_{(T_2)} = S_{(T_1)} + \int_1^2 \frac{C_p\, dT}{T} \qquad 6-13$$

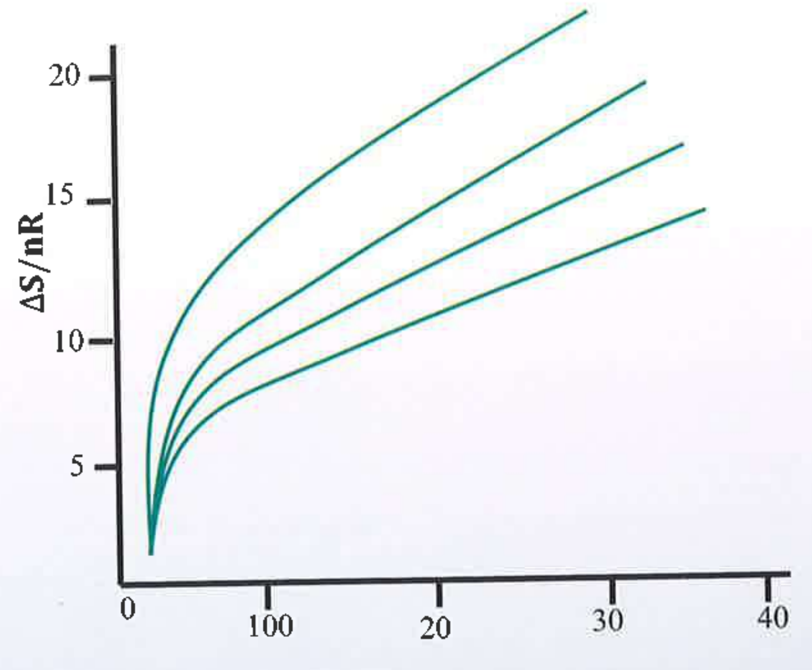
و عندما يحصل التفاعل بثبوت الحجم يمكن أن نستخدم نفس المعادلة مع استخدام C_v بدلاً من C_p عندما لا تعتمد C_p على درجة الحرارة بالمدى الحراري المستخدم في التفاعل تكون المعادلة على الشكل الآتي:

$$S_{(T_2)} = S_{(T_1)} + C_p \int_1^2 \frac{dT}{T} \qquad 6-14$$

$$= S_{(T_2)} + C_p \frac{T_2}{T_1} \qquad 6-15$$

وبالطريقة نفسها يمكن استخدامها على التفاعلات التي تحصل عند حجم ثابت مع استخدام C_v بدلاً من C_p.

إن اعتماد لوغاريتم الانتروبي على درجة الحرارة موضحة بالشكل 6-5.



شكل 6-5 زيادة لوغاريتم الانتروبي للمادة عند تسخينها تحت حجم ثابت.

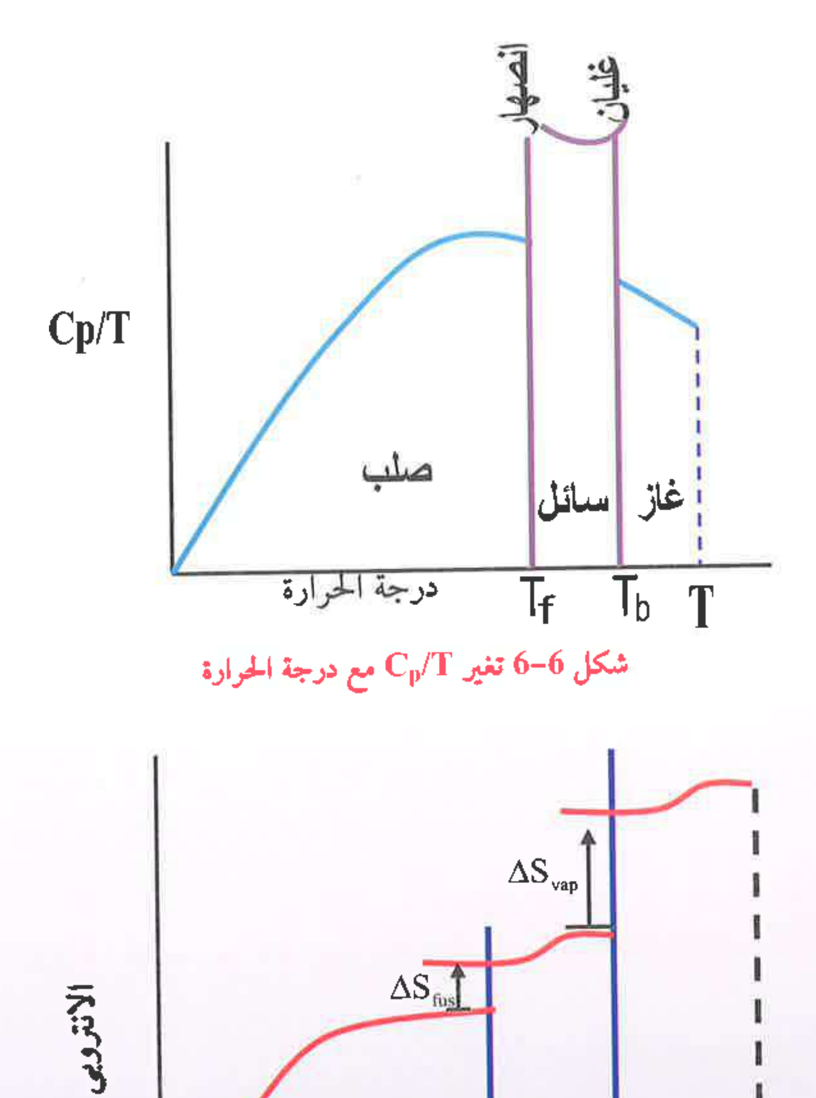
11-6 قياس الانتروبي The Measurement of Entropy

هنالك علاقة ما بين انتروبي النظام عند درة حرارة T وانتروبي النظام عندما يكون T تساوي صفر كلفن وذلك بقياس السعة الحرارية (C_p) في

درجات حرارية مختلفة و إيجاد قيمة التكامل للمعادلة 6-14 مع وجوب إضافة انتروبي تحول الحالة ($\Delta H_{trs}/T_{trs}$) لكل تحول بالطور بين درجة الحرارة T=0 والدرجة الحرارية التي نرغب بقياس الانتروبي عندها فمثلاً إذا كانت لدينا مادة تنصهر عند T_f وتغلي عند T_b فإن الانتروبي لها عند درجة حرارية أعلى من درجة غليانها يمكن إيجادها حسب المعادلة الآتية:

$$S_T = S_0 + \int_0^{T_f} \frac{C_{p(s)}dT}{T} + \frac{\Delta H_{fus}}{T_f} + \int_{T_f}^{T_b} \frac{C_{p(l)}dT}{T} + \frac{\Delta H_{vap}}{T_b} \int_{T_b}^{T} \frac{C_{p(g)}dT}{T} \quad 6-16$$

جميع حدود المعادلة 6-16 يمكن حسابها مسعريا عدا الحد $S_{(0)}$ وكذلك يمكن حساب قيمة التكاملات أما من الرسم أو بحسابها من أعداد متعدد الحدود Polynomial للمعلومات المتوفرة لدينا ثم القيام بتكامل تحليل متعدد الحدود كما موضحة بالشكلين 6-6 و6-7 على التوالي. إن المساحة تحت المنحنى الموجودة في رسم C_p/T مقابلT هو قيمة التكامل المطلوب هنالك عملية بديلة لحساب المساحة تحت المنحنى وذلك برسم C_p مقابل lnT.



شكل 6-6 تغير C_p/T مع درجة الحرارة

شكل 6-7 الانتروبي يساوي المساحة تحت المنحنى مضافا إليها انتروبي حالة الانتقال

12-6 القانون الرابع للثرموديناميك The Fourth of Thermodynamics

ظهرت أول فكرة للقانون الرابع للثرموديناميك عام 1937وقد طرح الفكرة العالم الألماني ويلذر نيرنست Waither Nernst حيث ذكر ذلك عالم الكيمياء الفيزياوية الانكليزي كيثيدار Keithesaider في جامعة أكسفورد.

وبقيت فكرة القانون الرابع تتأرجح مابين القبول والنقد والرفض, وقد أوضح العالم الفيزيائي الأمريكي بيترلاندزبيرك Peter Landsberg عام 1990 فكرة طريفة وهي (إذا كان هنالك ثلاثة أشخاص وراء تطور وصياغة القانون الأول للثرموديناميك وهم هلمهولتز وماير وجول Helmholtz و Mayer وJoule وهنالك شخصين وراء صياغة وتطوير القانون الثاني للثرموديناميك وهم كلازيوس وكارنوت Carnot وClausius في حين كان هنالك شخص واحد صاغ القانون الثالث وهو العالم نيرنست Nernst ولذلك لا يوجد شخص يتمكن من صياغة القانون الرابع للثرموديناميك) تبدو فكرة هذه الأرقام طريفة ولكنها لا تنطبق إطلاقا على قانون الصفر للثرموديناميك.

هنالك عدة صيغ للقانون الرابع للثرموديناميك، والصيغة الأكثر تداولا هي صيغة جورجنسون S. E. Joergenson وتنص على:

(إذا تعرض النظام إلى دفق من الإكسيرجي Exergy فان النظام سيتجه للابتعاد عن الاتزان الثرموديناميكي).

إذا كان هنالك أكثر من مسار يمكن أن يسلكه النظام للابتعاد عن الاتزان الثرموديناميكي فان النظام سيسلك المسار الأطول أي بمعنى آخر المسار الذي يقلل من استهلاك الإكسيرجي أو المسار الأكثر ترتيبا.

تعرف الإكسيرجي للنظام الثرموديناميكي Exergy of Thermodynamic

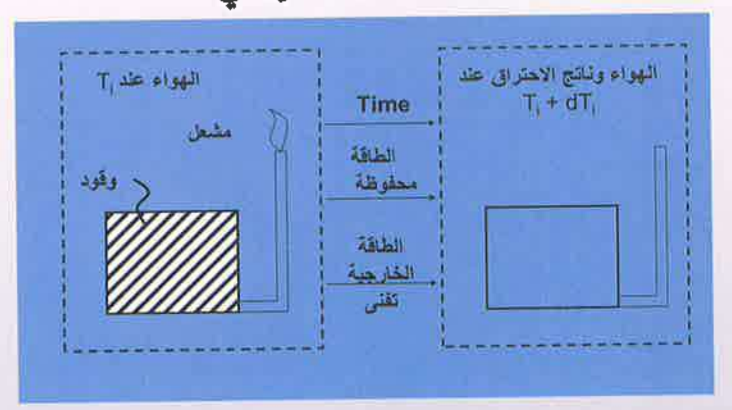
System بانها أقصى شغل نظري مفيد يمكن الحصول عليه عندما يتجه النظام إلى الاتزان الثرموديناميكي التام مع المحيط الثرموديناميكي عندما يكون اتصال النظام مع هذا المحيط فقط.

يمكن حساب هذه الطاقة وفق المعادلة الآتية:

$$E_{sys}^{TH} = (U - U_o) + p_o(V - V_o) - T_o(S - S_o) \qquad 6 - 17$$

يمكن كذلك أن تمثل الإكسيرجي اكبر شغل مفيد ينجز من قبل النظام خلال عملية اتجاه النظام غير المتزن إلى حالة الاتزان الثرموديناميكي مع مستودع الحرارة، عندما يكون المحيط هو المستودع فان الإكسيرجي تمثل الطاقة الكامنة للنظام التي تسبب هذا التغيير للوصول إلى الاتزان الثرموديناميكي مع المحيط، وعند وصول النظام والمحيط (المستودع الحراري) إلى حالة الاتزان فان الإكسيرجي تساوي صفر. الشكل 6-8 يوضح العلاقة مابين الطاقة والإكسيرجي.

الطاقة والاكسيرجي



الاكسيرجي

شكل 6-8 العلاقة مابين الطاقة والإكسيرجي

تختلف الإكسيرجي عن طاقة النظام حيث أن الإكسيرجي يمكن أن تفنى لأنها تعبر عن كمية الشغل القصوى التي يمكن أن تؤخذ من النظام الفيزيائي أثناء تبادل المادة والطاقة مع مستودع كبير يكون كمرجع. هذا الشغل الكامن قد يكون بسبب القوة أو درجة الحرارة أو درجة عدم الانتظام. هنالك كمية محددة من الطاقة في الكون وهذه الكمية لا تفنى ولا تستحدث وفق القانون الأول للثرموديناميك فان كمية الإكسيرجي تنقص بصورة ثابتة خلال أي عملية فيزيائية تحدث في الكون.

الإكسيرجي مفيدة لقياس كفاءة عمليات تحول الطاقة. إن كفاءة الإكسيرجي تساوي النسبة مابين الطاقة الناتجة والطاقة الداخلة.

تستخدم بعض المصادر الأمريكية كلمة الوفرة أو التوفر Availability للتعبير عن الإكسيرجي exergy ويمكن توضيحها بصورة مبسطة كما يأتي:

إذا كانت لدينا طاقة كهربائية مخزونة في بطارية فإن قابلية تحولها إلى شغل تساوي حوالي 100٪ أما إذا كانت نفس الكمية من الطاقة مخزونة على شكل حرارة (Q) فإن قابلية تحولها إلى شغل لا تتجاوز 10٪ وهذه القيمة هي الإكسيرجي أو الوفرة لكل منهما.

امثلة الفصل السادس

مثال 6-1: اذا علمت بان السعة الحرارية بثبوت الحجم لمول واحد من الالمنيوم عند درجة حرارة اقل من 50 كلفن تساوي :

$a = 2.48 \times 10^{-5} J$

احسب قيمة S(T) وقيم الانتروبي عند درجة حرارة 10 كلفن و1 كلفن وقارن بين النتيجتين.

$$S_{(T)} = \int_0^T \frac{C_v(T')dT'}{T'} = \int_0^T \frac{(aT' + bT'^3)dT'}{T'} = aT + \frac{b}{3}T^3$$

$$S_{(1K)} = 1.35 \times 10^{-3} \times 1 + \frac{1}{3} \times 2.48 \times 10^{-5} = 1.36 \times 10^{-3}\, J/K$$

عند الدرجات الحرارية المنخفضة تعود الانتروبي الى حركة بعض الالكترونات.

$$S_{(10K)} = 1.35 \cdot 10^{-3}\, J/K^2 \times 10K + \frac{1}{3} 2.48 \cdot 10^{-5}\, J/K^4 \times 10^3 K^3 = 2.18 \cdot 10^{-2}\, J/K$$

اغلب كمية الانتروبي عند هذه الدرجة تعود الى الاهتزازات الموجودة في الشبكة البلورية.

$$\frac{S_{(1K)}}{k_B} = \frac{1.35 \cdot 10^{-3}}{1.38 \cdot 10^{-23}} \approx 10^{20} \qquad \frac{S_{(10K)}}{k_B} = \frac{2.18 \cdot 10^{-2}}{1.38 \cdot 10^{-23}} \approx 1.6 \cdot 10^{21}$$

مثال 6-2: احسب الانتروبي القياسية لتكوين غاز ثاني اوكسيد الكاربون اذا علمت ان الانتروبيات القياسية لغاز ثاني اوكسيد الكاربون وصلب الكاربون والاوكجين تساوي 213.60 و5.74 و205.0 جول كلفن$^{-1}$ مول$^{-1}$ على التوالي.

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$$

$$S^\circ_f = S^\circ_{product} - \sum S^\circ_{reactant}$$

$$S^\circ_f = S^\circ_{CO_{2(g)}} - \left[S^\circ_{C_{(s)}} + S^\circ_{O_{2(g)}} \right]$$

$$S^0_f = 213.60 - [5.74 + 205.0]$$

$$= 2.86 JK^{-1}$$

مثال 6-3: تتحلل اليوريا بوجود الماء حسب المعادلة الاتية:

$$CO(NH_2)_{2(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2NH_{3(g)}$$

ما هو التغير بالانتروبي القياسي لهذا التفاعل عندما يتفاعل مول واحد من اليوريا مع الماء. الانتربيات القياسية للمواد المتفاعلة والناتجة كما يأتي:

المادة	$S^\circ/JK^{-1}mol^{-1}$
$CO(NH_2)_{2(aq)}$	173.68
$H_2O_{(l)}$	69.90
$CO_{2(g)}$	213.43
$NH_{3(g)}$	192.32

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ_{product} - \sum S^\circ_{reactant}$$

$$\Delta S^\circ = \left(S^\circ_{CO_2} + 2S^\circ_{NH_3}\right) - \left(S^\circ_{CO(NH_2)_2} + S^\circ_{H_2O}\right)$$

$$= [(213.43 + 2(192.32)] - [173.68 + 69.90]$$

$$= 354.51 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

مثال 6-4: السعة الحرارية لغاز الهيدروجين بوحدات جول كلفن$^{-1}$ مول$^{-1}$ كما في المعادلة الاتية:

$$C_p = 27.2 + 0.0038 \text{ T}$$

احسب مقدار التغير بالانتروبي عندما يتم تسخين مول واحد من الهيدروجين من 200 كلفن الى 500 كلفن.

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p d\ln T = \int_{T_1}^{T_2} C_p \frac{dT}{T}$$

$$= (27.2 + 0.0038\,T)\ \frac{\text{dT}}{\text{T}}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{27.2}{T} dT + \int_{T_1}^{T_2} 0.0038\, dT$$

$$= 27.2 \times 2.303 10g \frac{500}{200} + 0.0038\,(500 - 200)$$

$$= 26.07 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

مثال 6-5: جد مقدار التغير بالانتروبي للعمليتين الاتيتين.

أ- تحول الثلج في درجة حرارة الصفر المئوي الى ماء عند نفس الدرجة:

ب- تحول ماء بدرجة 100م° الى بخار عند نفس الدرجة. علما ان الحرارة اللازمة لانصهار الثلج وتبخر الماء تساوي 334 و2424 كيلو جول كغم$^{-1}$.

أ-

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

$$\Delta S = \frac{334}{273.15} = 1.22 \text{ kJ } K^{-1}g^{-1}$$

$$\Delta S = 1.22 \times 18 = 21.96 \text{ kJ } K^{-1}mol^{-1}$$

ب-

$$\Delta S = \frac{2424}{373.15} = 6.5 \text{ kJ } K^{-1}g^{-1}$$

$$= 605 \times 18 = 117 \text{ J} k^{-1}mol^{-1}$$

الفصل السابع

CHAPTER SEVEN

الخواص العامة للسوائل

General Properties of Liquids

الفصل السابع

الخواص العامة للسوائل

General Properties of Liquids

7-1 مقدمة	Introduction
7-2 حالات المادة	States of Matter
7-3 نظرية السوائل	Theory of Liquids
7-4 المقارنة العيانية بين الغازات والسوائل والمواد الصلبة	Macroscopic Comparison of Gases Liquids and Solids
7-5 تغيرات الحالة والتغير بالإنثالبية	Changes of States and Changes in Enthalpies
7- 6 الخواص العامة للسوائل	General Properties of Liquids
7-6 -1 الشد السطحي	Surface Tension
7- 6-2 اللزوجة	Viscosity
7-7 قوى التجاذب بين الجزيئات	Intermolecular Forces
7- 8 البلورات السائلة	Liquid Crystals
أمثلة	Examples

الفصل السابع

الخواص العامة للسوائل

General Properties of Liquids

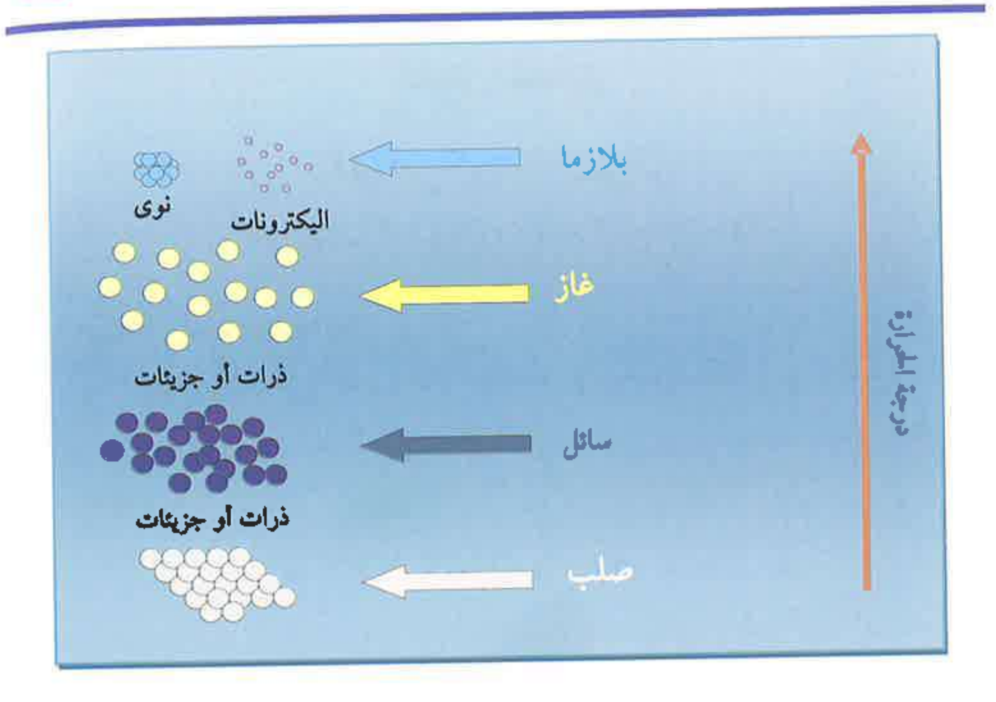
7-1 مقدمة: Introduction

الحالة السائلة هي أحدى حالات المادة الأربعة، الصلبة والسائلة و الغازية والبلازما (البلازما هي الحالة الرابعة للمادة وتختلف عن الحالات الأخرى كون أن الإلكترونات فيها تكون منفصلة تماماً عن النوى، وبذلك فإنها مزيج من الشحنات الموجبة والشحنات السالبة وتكون نسبتها عند سطح الأرض قليلة جداً ولكن معظم الكون يتكون من البلازما وتستخدم في مجالات الصناعات الإلكترونية وفي مصابيح النيون).

الحالة السائلة هي الحالة الوحيدة التي تربط ما بين قابليتها على الانسياب وقوة الترابط والتي منشؤها قوى التجاذب بين جزيئات السائل. إن هذا الترابط بين هاتين الخاصتين أدى إلى استخدامات واسعة للسوائل في مجالات الحياة المختلفة. إن أبسط تعريف للمادة السائلة هو أنها المواد التي تأخذ شكل الإناء الذي توضع فيه ولكن ليس بالضرورة أن تملؤه (كما هو الحال في الحالة الغازية).

7- 2 حالات المادة: States of Matter

الشكل7-1 يوضح تاثير درجة الحرارة على تحول المادة من حالة إلى اخرى، فعند الدرجات الحرارية العالية جدا نرى انفصال الالكترونات عن النوى لتكوين حالة البلازما وعند الدرجات الحرارية الواطئة نرى تكون الحالة الصلبة، حيث تكون الدقائق فيها مرتبة بمواقع ثابتة.



شكل 7-1 تغير حالة المادة مع درجة الحرارة

وتكون قريبة جدا من بعضها البعض. في الحالة الغازية تكون الذرات او الجزيئات المكونة لها غير مرتبة ولها الحرية الكاملة بالتحرك ضمن الفراغات الكبيرة الموجودة بينها.

مكونات الحالة السائلة تكون اكثر ترتيبا من الدقائق المكونة للحالة الغازية ولكنها اقل ترتيبا من دقائق الحالة الصلبة. ترتيب الدقائق في الحالة السائلة غير منتظم وتكون فية الدقائق او مجموعة الدقائق حرة الحركة نسبيا بالنسبة لبعضها البعض.

3-7 نظرية السوائل: Theory of Liquids

لا يمكن القول أن هناك نظرية محددة للسوائل يمكن أن تكون شاملة ودقيقة وإن نظرية السوائل تعطي قناعات قليلة جداً بالمقارنة بنظرية الغازات أو البلورات.

إن تعبير نظرية السوائل قلما يستخدم في الكتب العلمية وعليه يمكن الاستنتاج أن هناك نظريات عديدة للسوائل وإن معظم خصائص السوائل تمت دراستها وتعريفها من الفرضيات الخاصة بالقوى الذرية الداخلية وان الطاقات التي تحسب في السوائل غالباً ما تكون نتيجة للتأثيرات المتبادلة بين الأزواج الذرية أو الجزيئية Pair Interactions وبمعنى أخر أنه في حالة وجود ثلاث ذرات أو أكثر في حالة تقارب من بعضها في سائل كثيف فإن طاقة النظام تحتسب على أساس مجموع الطاقات الناتجة عن أخذ الذرات على شكل أزواج وبهذا تهمل القوى الناتجة ما بين الأجسام الثلاثة أو أكثر.

إن تعيير النظرية الثنائية للسوائل يعني المحاولة للوصول إلى تعبير رياضي وفيزيائي لجميع خواص السوائل (مثل الاتزان والانتقال والخصائص المجهرية والخصائص الظاهرية)، وهذا التعبير مبني على أساس التقريبات الثنائية أو المزدوجة، لكن عند تطبيقها وجد بأن هناك صعوبات كثيرة وأساسية في حالة استخدام هذا التقريب للحصول على قيم عددية دقيقة لمعظم هذه الخصائص، ويمكن الاستنتاج إن هذه النظرية لم تؤد المطلوب منها على أكمل وجه خاصة عند تطبيقها للتنبؤ بالنتائج التجريبية لإيجاد معاملات الإنتشار واللزوجة لذي

يجب إستخدام تعبيرات تقريبية أخرى مبنية على نماذج أخرى فضلاً عن استخدام النظرية الثنائية.

إن هذه النماذج يمكن استخدامها لغرضين هما:

1- للحصول على تعبيرات رياضية لكميات فيزيائية.

2- للحصول على فرضيات عددية للعمليات التي تظهرها هذه التعبيرات.

هناك ثلاثة مجاميع من النظريات المهمة تخص السوائل وهي:

1- نظريات الشبكة Lattice Theories: وهي نظريات تعد خواص السائل قريبة جداً من الحالة الصلبة.

2- نظريات الميكانيك الإحصائي Statistical Mechanics Theories وهي نظريات تعتمد كلياً على مبادئ الميكانيك الإحصائي.

3- نظريات المحاكاة بالحاسوب: Computer Simulation Theories

وهي نظريات تعتمد على المحاكاة بالحاسوب لحركة أعداد كبيرة من جزيئات السائل.

4-7 المقارنة العيانية بين الغازات والسوائل والمواد الصلبة

Macroscopic Comparison of Gases Liquids and Solids

يبين الجدول 7-1 مقارنة عيانية بين الحالات الغازية والسائلة والصلبة حيث يلاحظ الفرق الكبير مابين خواص السوائل مع خواص المواد

الغازية والصلبة في الشكل والحجم وكذلك قابليتها على الإنضغاط وقابليتها على السريان.

جدول 7-1 المقارنة العيانية بين الحالات الغازية والسائلة والصلبة

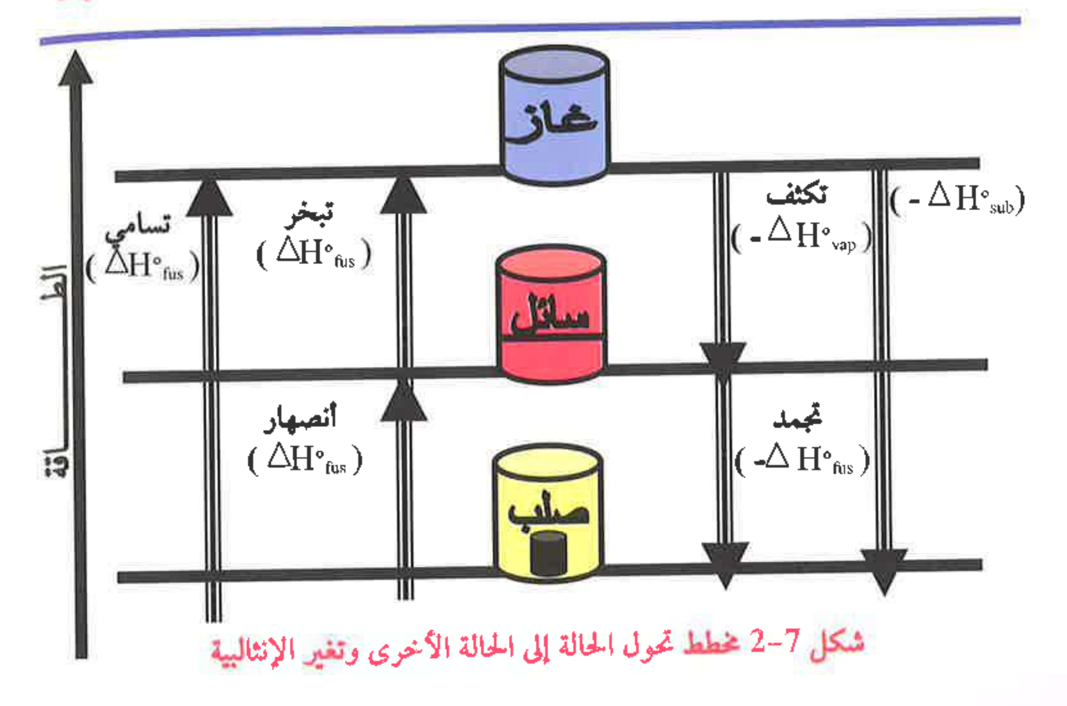
الحالة	الشكل والحجم	القابلية على الإنضغاط	القابلية على السريان
الغازية	تأخذ شكل وحجم الإناء الذي توضع فيه	عالية جداً	عالية جداً
السائلة	تأخذ شكل الإناء الذي توضع فيه ولها حجم ثابت	قليلة جدا	معتدلة
الصلبة	لها شكل ثابت وحجم ثابت	معدومة	معدومة

7-5 تغيرات الحالة والتغير بالإنثالبية:

Changes of States and Changes in Enthalpies

يوضع المخطط المبين بالشكل 7-2 العلاقة ما بين تحول الحالة السائلة إلى الحالة الغازية أو إلى الحالة الصلبة وكذلك التحول ما بين الحالتين الصلبة والغازية والتغير بالإنثالبية الذي يرافق هذا التحول.

تتحول السوائل إلى غاز بعملية التبخر Vaporization كذلك يمكن أن تتحول إلى الحالة الصلبة بعد أن تنخفض درجة حرارتها إلى حد معين وتسمى بعملية التجمد Freezing ويصاحب العمليتين تغير بالإنثالبية ويلاحظ أن قيمة ΔH تكون موجبة عند تحول المادة السائلة إلى الحالة الغازية في حين أن قيمتها سالبة عند ما تتحول الحالة السائلة إلى مادة صلبة.

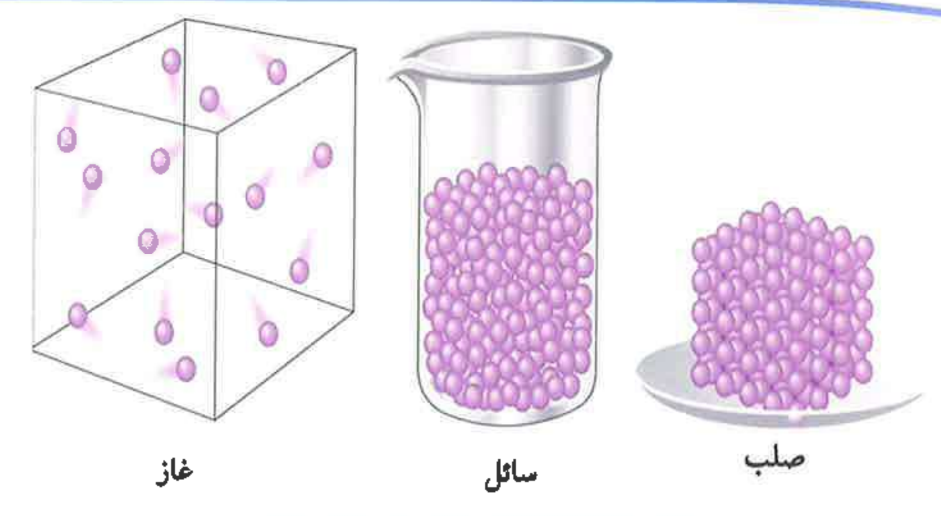


شكل 7-2 مخطط تحول الحالة إلى الحالة الأخرى وتغير الإنثالبية

7-6 الخواص العامة للسوائل General Properties of Liquids

للسوائل خصائص عديدة تميزها عن حالات المادة الاخرى ويمكن تلخيص هذه الخصائص بما يأتي:

أ) **القابلية على الإنضغاط:** السوائل غير قابلة للإنضغاط وهي بذلك تختلف عن الغازات ولا يحدث تغير كبيرا في حجم السوائل عند تسليط الضغط عليها حتى لو كان الضغط كبير (1000 جو)، ويعزى ذلك حسب تفسير النظرية الحركية إلى أن كمية الفراغ المسموح به بين جزيئات السوائل صغيرة جداً، وعليه فإن أية محاولة لضغط السائل تقابل بالمقاومة وذلك لتنافر السحابات الإلكترونية للجزيئات المتجاورة. لاحظ الشكل 7-3.



شكل 7-3 قابلية السوائل على الانضغاط

ب) **الحجم:** تحافظ السوائل على أحجامها فعند وضع 100 سم^3 من سائل في أي أناء فإن حجمه لا يتغير عكس الغازات التي تشغل حجم الإناء الذي توضع فيه بسهولة ويعزى ذلك إلى قوة التجاذب الكبيرة نسبياً الموجودة بين جزيئات السائل.

جـ) **الشكل:** ليس للسوائل شكل معين وإنما تأخذ شكل الإناء الذي توضع فيه وتفسر نظرية الحركة ذلك بعدم وجود مواقع محددة بالنسبة للجزيئات حيث أن جزيئات السائل قادرة على الإنزلاق فوق بعضها لكي تشغل مواقع ذات أقل طاقة حركية ممكنة.

د) **الإنتشار:** تنتشر السوائل ببطء في حين أن الإنتشار في الغازات يكون سريعاً وذلك لأن جزيئات السائل لا تتحرك لمسافات بعيدة قبل تصادمها بالجزيئات المجاورة لأن معدل المسار الحر بين هذه الجزيئات قصير ومن ثم

فإن جزيئة السائل تعاني من اصطدامات كثيرة جداً (تقدر بالبلايين) عند إنتقالها من جهة الإناء إلى جهته الأخرى.

هـ) **التبخر**: تتبخر السوائل حيث أن جزيئات السائل ذات طاقة حركية كبيرة لدرجة تكفي للتغلب على قوى التجاذب بين جزيئات السائل ويمكنها الهروب والتحول إلى الحالة الغازية.

يمكن دراسة الخواص العامة للسوائل في مجالين رئيسين يتعلقان بوضع السائل، حيث الخصائص العامة للسوائل يمكن دراستها في حالة السكون وكذلك يمكن دراسة خصائصها في حالة الحركة وعليه سنسلط الضوء على هذين المجالين.

و- **الشد السطحي** Surface Tension

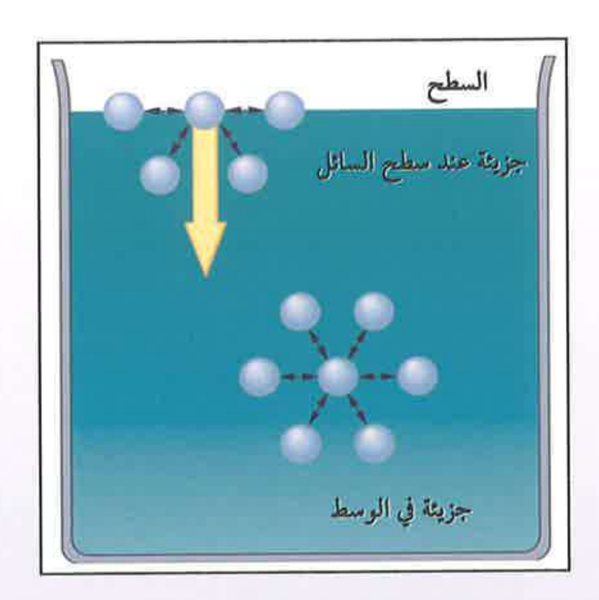
ز- **اللزوجة** Viscosity

نظراً لأهمية خاصية الشد السطحي واللزوجة سيتم شرحها بشيء من التفصيل المبسط.

7-6 -1 الشد السطحي: Surface Tension

تمثل هذه الخاصية مظهر التجاذب بين جزيئات السائل. إن جزيئات السائل الموجودة وسط السائل تتجاذب مع الجزيئات المجاورة لها بكافة الإتجاهات (لاحظ الشكل7-4) في حين أن الجزيئات الموجودة على سطح السائل والتي هي في تجانس مع الحالة البخارية فإنه من الناحية العلمية لا توجد أي قوى تجذبها نحو الأعلى ولكن هناك جزيئات مجاورة لها تجذبها نحو الأسفل لذلك تتكون قوة شد سطحي تجعلها تتماسك بقوة أعلى من تماسك الجزيئات الموجودة عند حافة

الكأس الزجاجية، وتجعلها تتحمل أجساما على السطح أعلى من كثافتها بكثير. وجود ظاهرة الشد السطحي تفسر ما موضح بالشكل7-5 حيث نلاحظ طفو الحشرات على سطح الماء. عند زيادة المساحة السطحية تزداد أعداد الجزيئات عند السطح ولغرض حصول ذلك لابد من إنجاز شغل. في هذه الحالة تكون للسطح زيادة من طاقة كيبس Gibbs Energy مقارنة بالجزيئات الداخلية للسائل. أن وحدات الطاقة على وحدة السطح هي ($Nm^{-1}= Kgs^{-2} = Jm^{-2}$). أن هذه العلاقة التي تمثل زيادة طاقة السطح عن وحدة المساحة هي عبارة عن قوة على وحدة الطول.



شكل 7- 4 قوى التجاذب بين جزيئات السائل



7-5 طفو الحشرات على سطح الماء

يتميز الماء بأن لـه أعلـى مقـدار للشـد السـطحي عنـد مقارنتـه بالسـوائل المعروفة (عدا الزئبق) ويتضح ذلك عندما نحاول ملأ قدح من الماء إلى ما فـوق حافته حيث ستلاحظ أن الماء يعلو بشكل محدب فوق حافة القدح.

مـن الشـرح أعـلاه يمكننـا أن نسـتنتج بأنـه يمكـن أن يعـرف الشـد السطحي للسائل: بأنه يمثل القوة على سنتيمتر من السطح والتي تقام (أو تقابل) التمدد بالمساحة السطحية (حيث تميل السوائل إلى تبنى الأشكال التي تقلـل مـن مساحتها السطحية).

أوضح الطبيب الفيزيائي توماس يونك عام 1805 بـأن سـطوح السـوائل تتصرف وكأنها أغشية (أغلفة) تتمدد فوق السوائل، يمكن ملاحظة ذلك بوضوح في فقاعة الصابون Soap babble حيث أنها وبسبب شد هذا الغشاء تبدو وكأنها

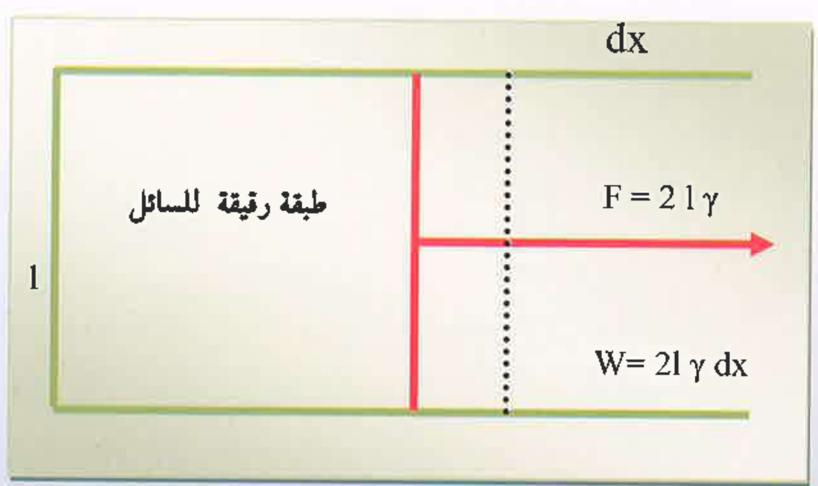
كروية. غالباً ما تكون الفقاعات الصغيرة لأي سائل على شكل كرة أما الكبيرة فأنها تتسطح بسبب وزنها.

يوضح الشكل7-6 طريقة بسيطة تستخدم لحساب الشغل اللازم لتكون طبقة رقيقة من السائل Liquid film عندما يتم رفع سلك بطول l من سائل بحيث يقوم بسحب الطبقة الرقيقة للسائل (مثل الطبقة الرقيقة لفقاعة الصابون) بارتفاع h، فإن لهذه الطبقة الرقيقة وجهان لذلك فإن الطول الكلي للطبقة الرقيقة (Liquid film) يساوي 2l. إن القوة اللازمة لتمدد هذه الطبقة F تتناسب طردياً مع الطول الكلي:

$$F \alpha 2l \qquad 7-1$$

$$F = \gamma 2l \qquad 7-2$$

أي ثابت التناسب الطردي (γ) هو الشد السطحي Surface Tension.

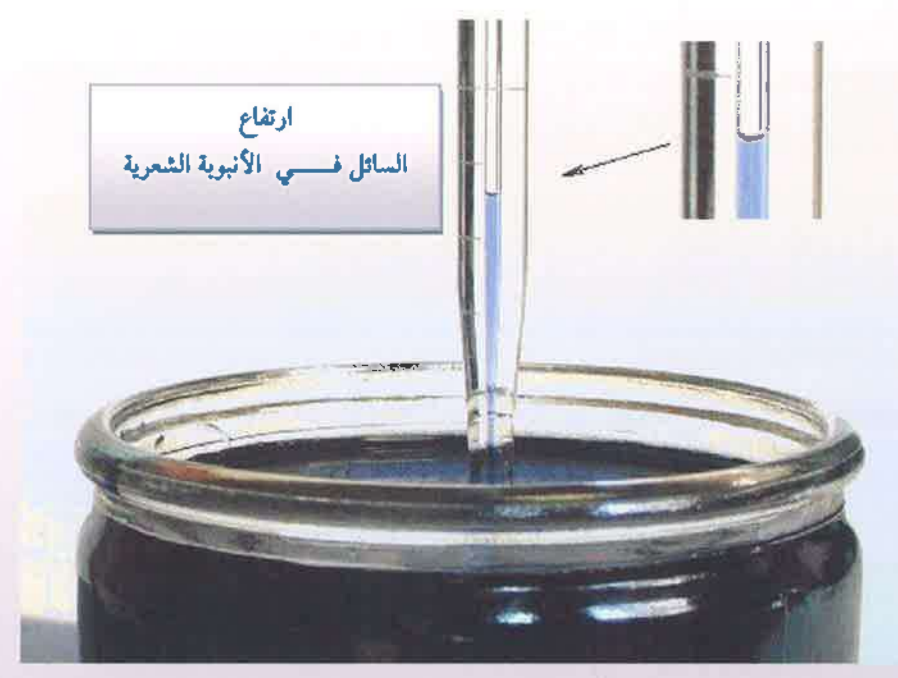


شكل 7- 6 نموذج لحساب الشغل المنجز لتكوين طبقة رقيقة من السائل عندما يتم رفع سلك سحب السطح بإرتفاع h

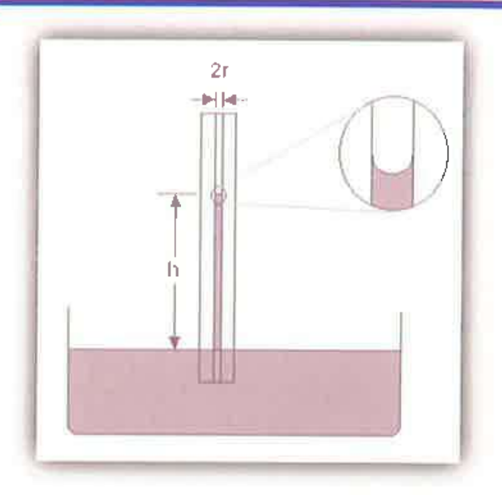
إذا قمنا بتحريك الطبقة الرقيقة لمسافة dx فإن مساحة جانبي الطبقة ستزداد بمقدار 2ldx ويكون الشغل المنجز يساوي 2lγdx أن نسبة الشغل المنجز إلى الزيادة بالمساحة السطحية يساوي:

$$\frac{\text{الشغل المنجز}}{\text{الزيادة بالمساحة السطحية}} = \frac{2l\,\gamma\,dx}{2l\,dx} = \gamma \qquad 7-3$$

هناك طرق عديدة لحساب الشد السطحي، ومن أبسط هذه الطرق وأكثرها شيوعاً هي طريقة إرتفاع السوائل في الأنابيب الشعريةCapillary – rise method. الشكل 7-7 يوضح ارتفاع السائل الملون في الانبوبة الشعرية. والشكل 7-8 يوضح طريقة قياس الشد السطحي عند غمر انبوبة شعرية بصورة عمودية في حوض السائل المراد حساب شده السطحي.

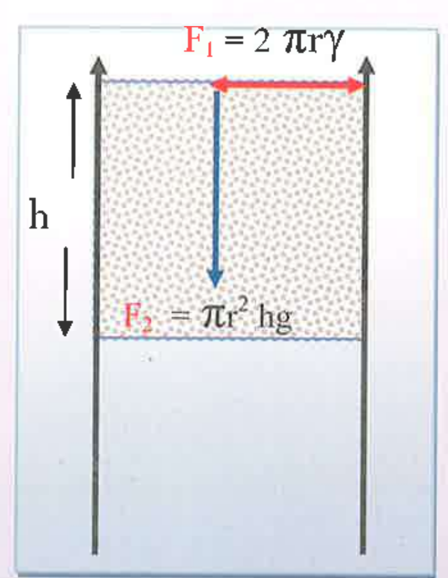


شكل 7- 7 ارتفاع السائل الملون في الانبوبة الشعرية



شكل 7- 8 ارتفاع السوائل في الأنبوبة الشعرية

إذا كان السائل من النوع الذي يبلل (يرطب) الزجاج عند ملامسته له وبصورة تامة فإن الزاوية وهي الزاوية المحصورة بين السطح المحدب (meniscus) وسطح السائل تساوي صفرا (لاحظ الشكل 7- 9).



شكل 7- 9 القوى المؤثرة في حالة كون السائل يبلل الزجاج بصورة تامة

إن القوى F_1 ستؤثر إلى الأعلى وهي تساوي الشكل السطحي مضروباً بطول الإتصال ما بين حافة السائل والأنبوبة (هذا الطول يساوي $2\pi r\gamma$) وعليه فإن:

$$F_1 = 2\pi r\gamma \quad (7-4)$$

حيث أن g يساوي التعجيل الأرضي عند الاتزان تكون:

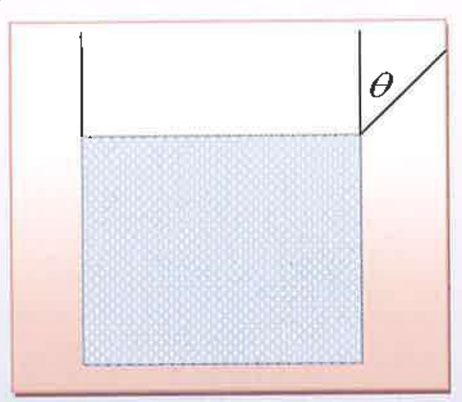
$$F_1 = F_2 \quad (7-5)$$

$$2\pi r\gamma = \pi r^2 \rho h g \quad (7-6)$$

$$\gamma = \frac{rh\rho g}{2} \quad (7-7)$$

في حالة أن السائل الموجود داخل الأنبوبة لا يرطب (لا يبلل) الزجاج بصورة كاملة كما في الشكل 7-10 فإن الزاوية c لا تساوي صفر وعليه فإن المعادلة 7-7 ستكون على الشكل الأتي:

$$\gamma = \frac{rh\rho g}{2\cos\theta} \quad (7-8)$$



شكل 7-10 السائل لا يبلل الزجاج بصورة تامة

يتضمن الجدول7-2 قيم الشد السطحي لبعض السوائل عند 293 كلفن ونلاحظ من الجدول بأن قيمة الشد السطحي للماء هي أعلى قيمة مقارنة بالسوائل الأخرى المعروفة عدا الزئبق (كما ذكرنا سابقاً). الزئبق له أعلى قيمة للشد السطحي وهي تساوي 472.00×10^{-13} جول متر$^{-2}$ وهي أكبر من قيمة الشد السطحي للإيثانول بحوالي 20 مرة.

جدول 7-2 قيم الشد السطحي لبعض السوائل عند 293 كلفن

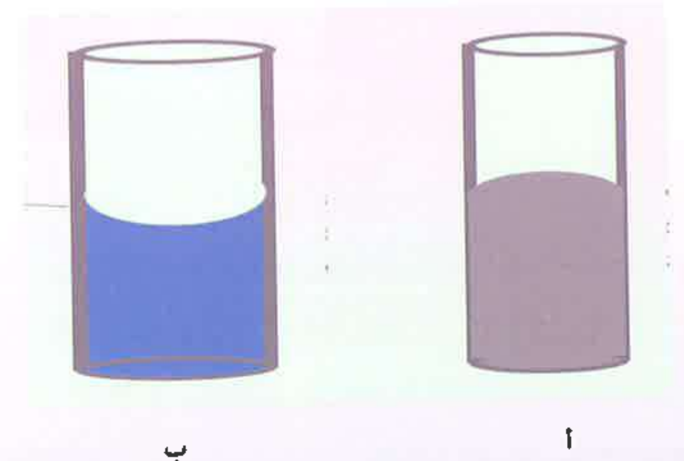
المركب	الشد السطحي γ (Nm^{-1}) أو (Jm^{-2})
البنزين	28.88×10^{-3}
رابع كلوريد الكاربون	27.00×10^{-3}
الإيثانول	22.80×10^{-3}
الهكسان	18.40×10^{-3}
الزئبق	472×10^{-3}
الميثانول	22.60×10^{-3}
الماء	72.75×10^{-3}

الجدول7-3 يتضمن قيم للشد السطحي لبعض السوائل المعروفة عند درجات حرارية مختلفة. نلاحظ بأن الشد السطحي للسوائل يقل عندما ترتفع درجة الحرارة. أن الشد السطحي لسوائل المعادن وكذلك المنصهرات الملحية أعلى بكثير من الشد السطحي للمركبات العضوية السائلة، فمثلاً أن الشد السطحي للزئبق عند درجة حرارة 273 كلفن تساوي 0.480 جول متر$^{-2}$ في حيث أن قيمة الشد السطحي لمنصهر الفضة عند 1073 كلفن يساوي 0.8 جول متر$^{-2}$.

جدول 7-3 الشد السطحي لبعض السوائل عند درجات حرارية مختلفة

درجة الحرارة / K	الشد السطحي × 10^{-3} / ($J\ m^{-2}$)					
	الماء	رابع كلوريد الكربون	البنزين	نايتروبزين	فينول	حامض الخليك
273	75.64	29.00	31.60	46.40	24.00	24.50
298	71.97	26.10	28.20	43.20	21.80	27.10
323	67.91	23.10	24.00	40.20	19.80	24.60
348	63.56	20.20	21.90	373	---	22.00

الشكل 7-11 الإختلاف بين إرتفاع الماء والزئبق في الأنابيب الشعرية بسبب ظاهرة التوتر السطحي.



شكل 7-11 ارتفاع السوائل في الانابيب الشعرية أ- الزئبق ب- الماء

يلاحظ أن سطح الماء في الأنبوبة الشعرية يكون منحنياً وتتجه حافتا المنحنى نحو الأعلى في حين أنه في حالة الزئبق يكون هذا الإنحناء باتجاه الأسفل، تعود هذه الظاهرة إلى الاختلاف بين قوى التلاصق Adhesive Forces وقوى التماسك Cohesive Forces. في الماء تكون قوى التلاصق (وهي القوى التي

تحصل بين جزيئات الماء والزجاج) اكبر من قوى التماسك (وهي القوى التي تربط جزيئات الماء مع بعضها)، إما في الزئبق فان قوى التماسك اكبر من قوى التلاصق لذلك يكون اتجاه المنحني فيها نحو الاسفل.

من التطبيقات المهمة لظاهرة التوتر السطحي (غير ارتفاع السوائل في الأنابيب الشعرية) إضافة مواد تزيد من التوتر السطحي للأقمشة أثناء معالجتها مما يجعلها قادرة على تقليل البلل كما يتم اضافة بعض المواد التي تقلل من التوتر السطحي لمعجون الأسنان أثناء تحضيره لأن ذلك يؤدي إلى انتشار المادة الفعالة على سطح الأسنان ويؤدي ذلك إلى فعالية أكبر لمعجون الأسنان في التنظيف.

2-6-7 اللزوجة Viscosity

تعبر اللزوجة عن قوى الاحتكاك بين جزيئات المائع ويمكن أن تعرف بأنها مقاومة السائل للأنسياب و تقاس اللزوجة بوحدة بويز (Poise) (البويز يساوي داين ثا سم$^{-2}$) وسميت كذلك نسبة إلى العالم الفرنسي بوازلي الذي وضع المعادلة الرياضية التي يتم تعيين معامل اللزوجة المطلقة وذلك عام 1844م حيث وجد العالم بوازلي أن معدل أنسياب الماء خلال أنبوبة شعرية يتناسب طردياً مع الضغط ومع القوة الرابعة لنصف قطر الأنبوبة الشعرية وعكسياً مع طول الأنبوبة وحسب المعادلة الآتية:

$$\eta = \frac{\pi t \rho r^4}{8LV} \qquad 7-9$$

حيث أن η يعبر عن معامل اللزوجة وV حجم السائل الذي يتناسب خلال الأنبوبة الشعرية التي طولها L ونصف قطرها r خلال زمن t .

إن القياس الكمي للزوجة المطلقة باستخدام المعادلة 7-9 صعب جداً وبحاجة إلى دقة عالية جداً، لذلك يتم عادة قياس اللزوجة النسبية. أن اللزوجة

النسبية تعني قياس لزوجة السائل بالنسبة إلى سائل يكون معامل لزوجته معروف وعادة ما يستخدم معامل لزوجة الماء (معامل لزوجة الماء يساوي 10.50×10^{-3} بويز عند 293 كلفن).

الشكل 7-12 يوضح الجهاز المستخدم في قيـاس اللزوجـة Viscometer حيث يتم فيه قياس الزمن الذي يستغرقه أنسياب حجم معين مـن سـائل تكـون معامل لزوجته معروفة وكذلك قيم قياس الزمن الـذي يسـتغرقه السـائل المـراد تحديد معامل لزوجته وباستخدام المعادلة 7-9 يتم قياس معامل اللزوجة للسائل وكما يأتي:

$$\eta_1 = \frac{\pi r^4 P_1 t_1}{8LV} \qquad 7-10$$

$$\eta_2 = \frac{\pi r^4 P_2 t_2}{8LV} \qquad 7-11$$

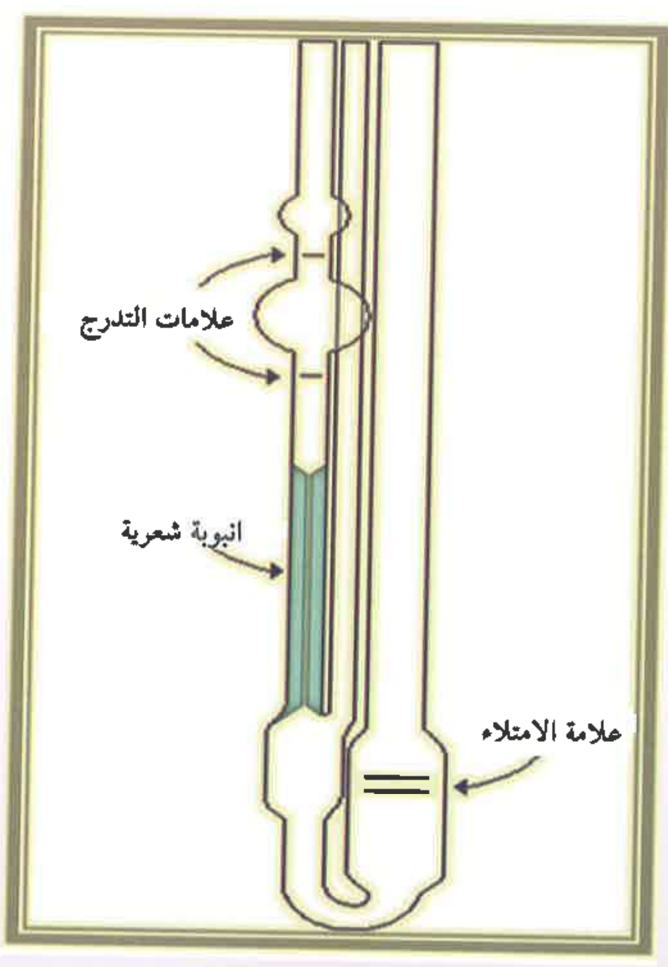
حيث أن η_1 يمثل معامـل لزوجـة السـائل المعـروف لـدينا و η_2 معامـل لزوجة السائل المراد قياس معامل لزوجته، وبذلك فإن:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{P_1 t_1}{P_2 t_2} \qquad 7-12$$

حيـث أن P_1 وP_2 يمـثلان الضـغط الهيدروسـتاتي لعمـود السـائل الأول والثاني على التوالي. بما أن الضـغط الهيدروسـتاتي يتناسـب طردياً مـع كثافـة السائل لذلك فإن المعادلة 7-12 تحور على الشكل الأتي:

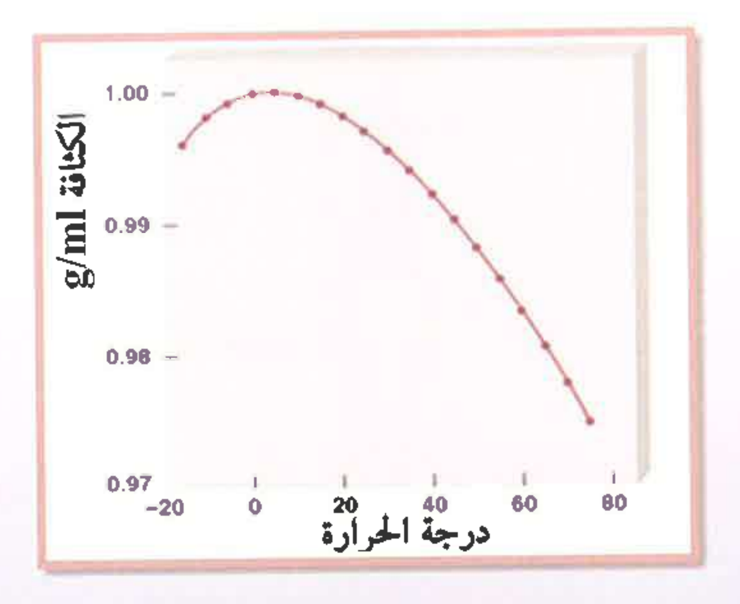
$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2} \qquad 7-13$$

حيث أن ρ_1 و ρ_2 تمثلان كثافة السائل الأول والثاني على التوالي و t_1 و t_2 الزمن اللازم لانسياب السائلين الأول والثاني على التوالي.



شكل 7-12 جهاز قياس اللزوجة

من المعلوم بأن كثافة السائل تتأثر بتغير درجة حرارته، ولكن هذا التغير يعد قليلا جداً عندما تتم مقارنته بتغير لزوجة السائل مع درجة الحرارة. كثافة الماء تنخفض بنسبة 0.27 ٪ عند رفع درجة حرارته من 283 كلفن إلى 303 كلفن حيث أن كثافته تنخفض من 0.99973 غم سم$^{-3}$ إلى 0.99707غم سم$^{-3}$ بين الدرجتين الحراريتين المذكورين، في حين أن لزوجة الماء تنخفض من 0.7975×10^{-2} بويز عند 283 كلفن إلى 0.7975×10^{-3} بويز عند 303 كلفن وبذلك فإن نسبة الانخفاض تعادل 39٪، وهذه النسبة كبيرة جداً عند مقارنتها بنسبة الانخفاض بالكثافة بين نفس الدرجتين الحراريتين. الشكل 7-11 يبين تغير كثافة الماء مع درجة الحرارة.



شكل 7-13 تأثير درجة الحرارة على الكثافة

تتغير كثافة الماء باختلاف درجات الحرارة بطريقة معقدة لا تشابه ما يحصل للمواد الأخرى. نلاحظ من الشكل 7-13 حصول زيادة بالكثافة عند ارتفاع درجة الحرارة (عند درجات الحرارة التي تقل عن الصفر المئوي) لحين وصولها

إلى الكثافة العظمى عند 3.98مْ. عند رفع درجة الحرارة فوق 3.98مْ نلاحظ حصول اختزال بالكثافة نتيجة للتمدد الطبيعي للسائل. إن المسافات البينية في الثلج تؤدي إلى ان تكون كثافة الثلج اقل من الماء وهذا ما يفسره طفو الثلج فوق الماء السائل. ان هذه الظاهرة (ظاهرة ان يكون الصلب اقل كثافة من السائل) خاصة بالماء فقط دون المواد الاخرى ولولا هذه الظاهرة لهلكت الأحياء المائيه الموجودة في البحيرات خاصة اثناء فصل الشتاء عند وصول درجة الحرارة إلى الصفر المئوي.

الجدول 7-4 يتضمن قيماً لتغير لزوجة الماء مع درجة الحرارة ما بين 273-323 كلفن. الجدول7-5 يتضمن قيم اللزوجة لبعض السوائل المعروفة عند 239 كلفن.

جدول 7- 4 تغير لزوجة الماء مع درجة الحرارة

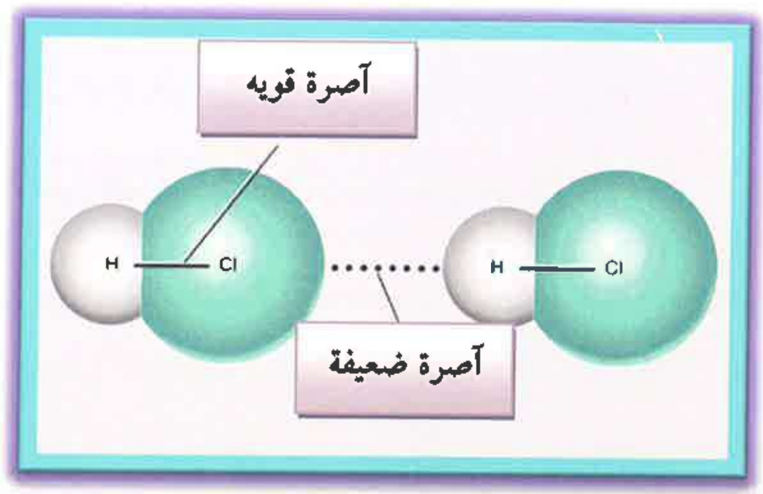
درجة الحرارة / K	اللزوجة/ بويز
273	10787×10^{-2}
278	1.519×10^{-2}
283	1.307×10^{-2}
288	1.139×10^{-2}
293	1.002×10^{-2}
298	8.904×10^{-3}
303	7.975×10^{-3}
313	6.529×10^{-3}
323	5.468×10^{-3}

جدول 7-5 قيم معامل اللزوجة لبعض السوائل عند 293 كلفن

المادة	اللزوجة
الماء	1.002×10^{-2}
ثاني أكسيد الكربون	7.100×10^{-4}
البنتان	2.400×10^{-3}
الكليسرول	15
الكلوروفوم	5.800×10^{-3}
رباعي كلوريد الكاربون	9.700×10^{-3}
البروموفورم	2.000×10^{-2}

7-7 قوى التجاذب بين الجزيئات : Intermolecular Forces

يجب التمييز بين نوعين من القوى التي تخص الجزيئات، فهنالك قوى تربط مكونات الجزيئة مع بعضها البعض، وتسمى هذه القوى بالقوى البينية Intramolecular Forces، اما النوع الاخر فهي القوى التي تربط الجزيئات مع بعضها البعض، وتسمى بقوى التجاذب بين الجزيئات Intermolecular Forces. القوى البينية اقوى بكثير من قوى التجاذب بين الجزيئات، فمثلا ان قوة الآصرة مابين الهيدروجين والكلور في حامض الهيدروكلوريك تساوي 431 كيلو جول مول$^{-1}$ مقابل 16 كيلو جول مول$^{-1}$ لقوى الآصرة بين جزيئات الحامض (لاحظ الشكل 7-14). عندما تنصهر المادة او تتبخر فان القوى التي تربط مابين الجزيئات هي التي تتعرض للانكسار وعند التكثيف تتكون هذه الأواصر ولا علاقة للأواصر البينية بما يحصل في هذه العمليات.



شكل 7-14 الأصرة التساهمية والأصرة البينية لحامض الهيدروكلوريك

الجدول 7-6 يوضح المقارنة مابين قوى الأواصر المختلفة.

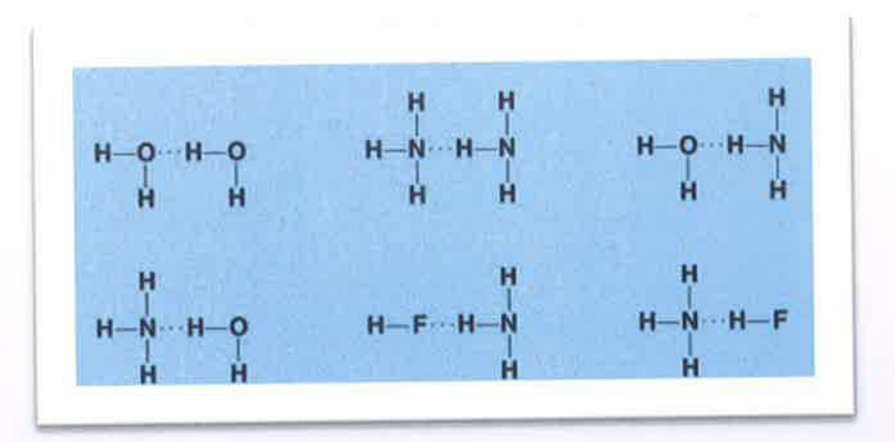
جدول 7-6 مقارنة مابين طاقات الأواصر المختلفة

نوع الاصرة	الطاقة / كيلو جول مول$^{-1}$
ايونية Ionic	300- 600
تساهمية Covalent	200-400
هيدروجينية Hydrogen- bond	20-40
ايون- ثنائي القطب Ion- Dipole	10-20
ثنائي القطب- ثنائي القطب Dipole- Dipole	1-5
ثنائي القطب اني- ثنائي القطب مستحث Instantaneous Dipole-Induced Dipole	0.05- 2

ولأهمية الأواصر بين الجزيئات وتأثيرها على خواص السوائل سيتم التعرف على طبيعة كل نوع من انواع قوى التجاذب بين الجزيئات وباختصار.

أولا: الأواصر الهيدروجينية: Hydrogen Bonds

يعبر عن الآصرة الهيدروجينية بانها نوع خاص من أنواع تداخل ثنائي القطب- ثنائي القطب، والذي يحصل بين ذرة الهيدروجين في قطب مثل O-H او N-H او F-H والسالبية الكهربائية لذرة الأوكسجين او النيتروجين او الفلور. الشكل 7-15 يوضح أنواع الآصرة الهيدروجينية التي تحصل مابين جزيئات السائل نفسه او سائل مع سائل آخر.



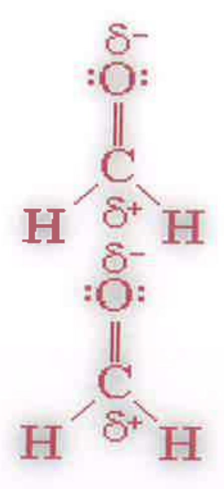
شكل 7- 15 تكون الاصرة الهيدروجينية

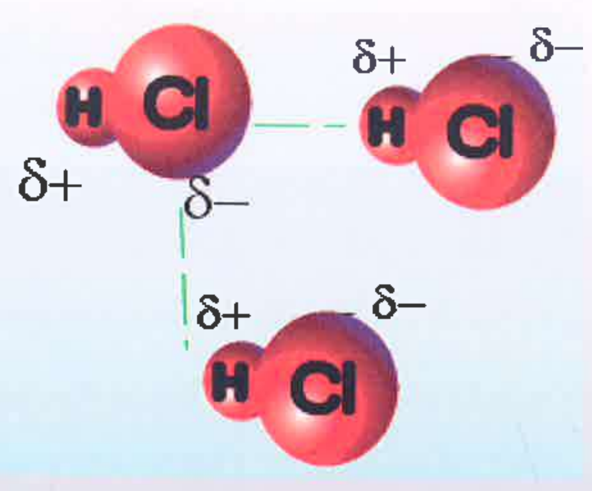
ثانيا: قوى فاندر فالز: Van der Waal's Forces

تحصل عادة قوى فاندر فالز بين الجزيئات المتعادلة وتشمل مايأتي:

1- قوى ثنائي القطب- ثنائي القطب: Dipole- Dipole Forces

تحصل بين جزيئتين قطبيتين. في الجزيئات التساهمية القطبية هنالك مناطق غنية بالاليكترونات ومناطق اخرى غير ذلك. المناطق الغنية بالالكترونات (حيث تكون الشحنة عندها سالبة)، تتجاذب مع المناطق الفقيرة بالالكترونات في الجزيئة المجاورة، حيث تكون الاشارة موجبة. تتراوح قيمة هذه القوى مابين 5-25 كيلو جول مول$^{-1}$. الشكل 7-16 يوضح هذا النوع من القوى.





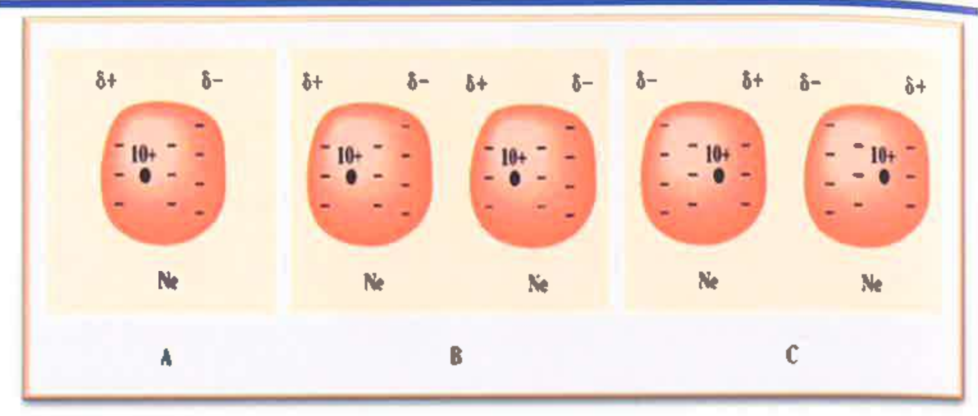
شكل 7- 16 قوى ثنائي القطب – ثنائي القطب

2- قوى ثنائي القطب- ثنائي القطب المستحث Dipole – Induced dipole

تحصل بين جزيئة قطبية واخرى غير قطبية. يتولد هـذا النـوع مـن القـوى نتيجة للتوزيع غير المتناظر في جزيئة قطبية نتيجـة لوقوعهـا في المجـال الكهربـائي للجزيئات الاخرى مما يؤدي إلى حصول تشـوه في توزيـع الالكترونيـات داخـل هذه الجزيئة. عند اقتراب هذه الجزيئة من اخرى غير قطبية، يؤدي إلى نشوء عزم ثنائي القطب المستحث في الذرة او الجزيئة المجاورة. هذا النوع من القـوى يفسـر قابلية ذوبان الغازات الخاملة في الماء. ان جزيئة المـاء القطبيـة يمكـن ان تسـتحث ذرة الزينون القريبة منها مما يؤدي إلى نشوء قطب مستحث لذرة الغاز.

3- قوى لندن: London forces

تسمى كذلك قوى تشتيت لندن London dispersion forces. تحصل بين جميع أنواع الجزيئات، وهـي القـوى الوحيـدة الـتي تحصـل بـين الجزيئـات غـير القطبية. تنشأ هذه القوى نتيجة لحصول انحـراف في التوزيـع المنـتظم للشـحنات داخل الذرة او داخل الجزيئة. الشكل 7-17 يوضح خطوات نشوء قـوى لنـدن، حيث نلاحظ وجود انحراف في توزيع الشحنات داخل الذرة وتجمعهـا في مكـان اكثر من آخر مما يؤدي إلى ظهور ثنائي قطب داخل الذرة نفسها. ان اقـتراب ذرة من هذا النوع من ذرة اخرى يؤدي الى ظهور عزم ثنائي القطب (ولو انه ضعيف ولكنه مؤثر). يظهر هذا التشوه كذلك بصوره واضحة في ذرات الجزيئات ثنائيـة الذرة مثل النتروجين والهيدروجين.

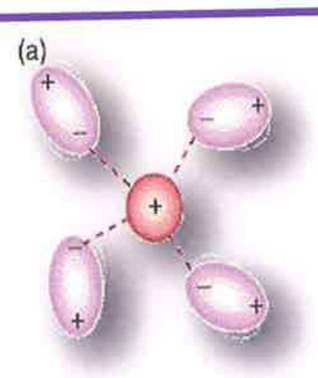


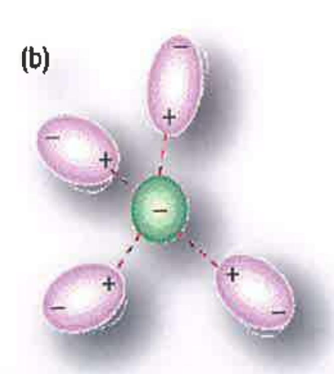
شكل 7-17 نشوء قوى لندن

ثالثا: تجاذب ايون ـ ثنائي القطب: Ion- Dipole attraction

في هذا النوع من الأواصر يحصل ترابط مابين الايون الموجب او السالب مع ثنائي القطب، فعندما يتم إذابة ملح الطعام في الماء فان الايون الموجب للصوديوم والايون السالب للكلور يحاطان بجزيئات الماء.

ان قيمة القوة الكلية في هذا النوع تتناسب طرديا مع الشحنة وعكسيا مع قطر الايون. الشكل7-18 يوضح هذا النوع من الترابط.





شكل 7–18 اصرة ايون- ثنائي القطب (a ايون الصوديوم و b ايون الكلور محاطة بجزيئات الماء)

7- 8 البلورات السائلة : Liquid Crystals

يمكن تعريف البلورات السائلة بأنها جزيئات منسقة بشكل قضبان ولها القابلية على الإنسياب كالسوائل ولها صفات مشتركة ما بين الحالتين الصلبة والسائلة.

تتكون هذه الحالة عند صهر بعض المركبات الصلبة حيث أنها تمر بهذه الحالة قبل تحولها إلى الحالة السائلة الاعتيادية. وقد اكتشفت هذه الحالة أول مرة

من قبل العالم النمساوي رينتزر وذلك عام 1888م. حيث أن بلورات بنزوات الكولسترول النقية لوحظت بأنها تتحول إلى حالة سائلة معكرة عند درجة حرارة 154م° قبل تحولها إلى الحالة السائلة الرائقة عند درجة حرارة 178م°. أن تشابه بعض صفات البلورات السائلة مع السوائل واختلافها عن السوائل في بعض الخصائص الضوئية دعت الكثيرين من العلماء إلى دراستها بصورة تفصيلية ونتيجة لهذه الدراسات وجد أنها وسطية تختلف عن حالات المادة الأخرى ولذلك فقد سماها بعض العلماء بالطور الوسطي.

إن مصطلح البلورات السائلة والحالة الوسطية والسائل البلوري جميعها مرادفات لوصف تجمع الجزيئات وبيان ترتيبها والتي تشابه الحالة البلورية تقريباً وبالوقت نفسه تتمتع بخاصية الموائع ولهذا يمكن أن تكون هي الحالة الخامسة للمادة والمكملة لحالات المادة الثلاث وهي الصلبة والسائلة والغازية والبلازما ضمن درجات الحرارة الاعتيادية.

يمكن تصنيف البلورات السائلة إلى صنفين في ضوء نشوئها وهما:

1- البلورات السائلة الثرموتروبية Thermo Tropic وتظهر هذه الأطوار الوسطية نتيجة للتغير بدرجة الحرارة، وحسب التنظيم الجزيئي فأنها تنقسم على ثلاثة أطوار وسيطة ورئيسة هي:

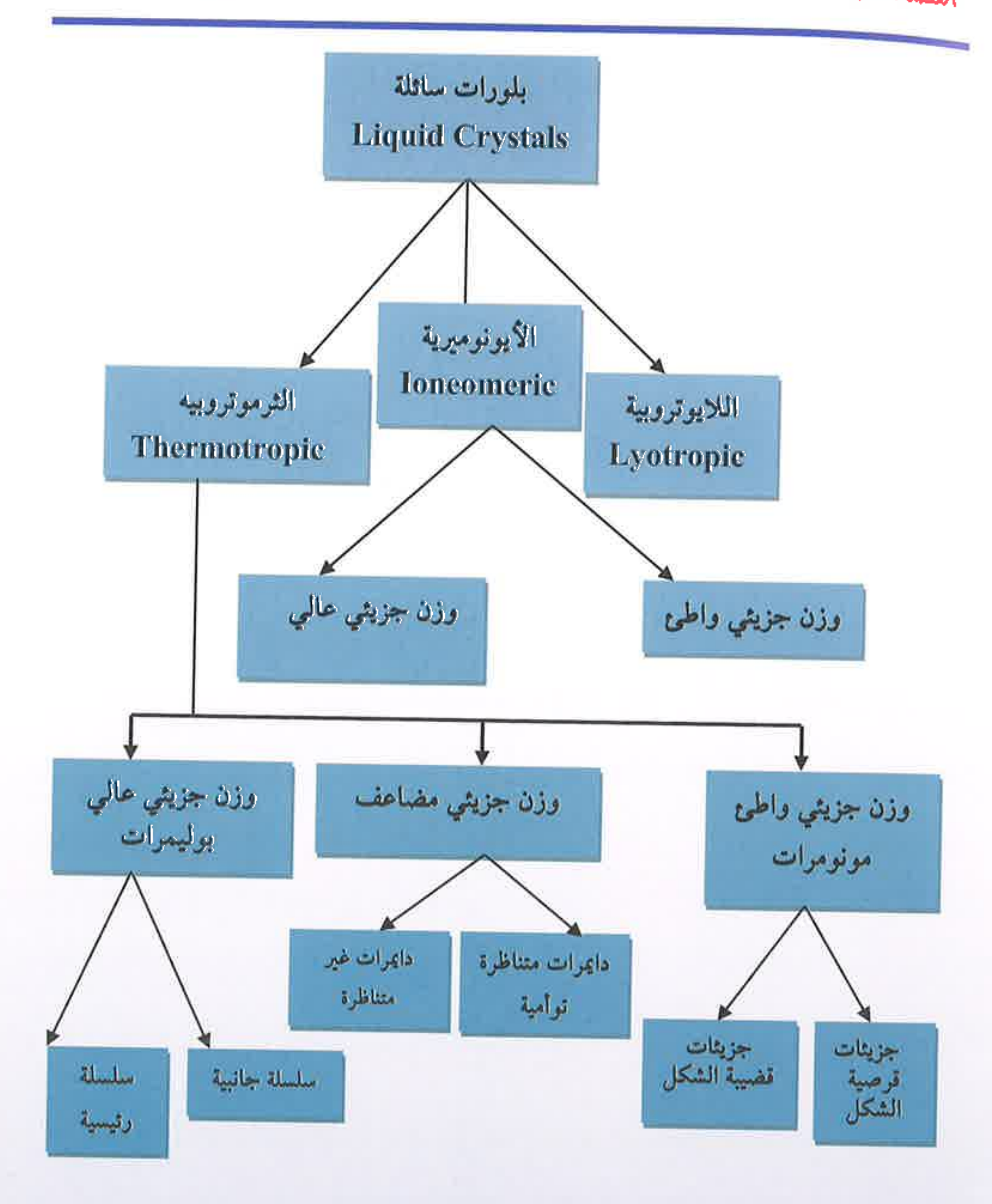
أ- الطور النيماتي (الخيطي) Nemetic Phase

ب- الطور الكوليستيري Cholesteric Phase

جـ- الطور السمكتي (الصابوني) Smectic Phase.

2- البلورات السائلة اللايتروبية Lyotropic وتظهر هذه الأطوار الوسيطة نتيجة لإذابة بعض المركبات في مذيب مناسب، ويكون تركيز هذه المركبات وطبيعة التجاذب فيما بينها وبين المذيب هي العوامل المؤثرة في الانتقال من طور إلى طور أخر وتعد الأغشية الاحيائية والمحلول المائي للصابون أمثلة على هذا النوع من البلورات السائلة.

3- البلورات السائلة الايونوميرية Ionemeric وهي نوعان منها ذات وزن جزيئي صغير وأخرى لها وزن جزيئي كبير. بينت دراسات حديثة أجريت في الثمانينات أنه بالإمكان تصنيف البلورات السائلة والمعروفة الى الآن حسب كيفية نشؤها ووزنها الجزيئي وكما في المخطط الأتي (شكل 7-19).



شكل (7-19) مخطط أنواع البلورات السائلة

أمثلة الفصل السابع

مثـال 7-1: وصـفت أنبوبـة شـعرية قطرهـا 0.21 ملـم في سـائل كثافتـه 0.79غم سم$^{-3}$. ارتفع السائل داخل الانبوبة الشعرية الى ارتفاع 6.30 سـم. احسب الشد السطحي للسائل.

$$\gamma = \frac{hr\rho g}{2}$$

$$\gamma = \frac{6.30 \times 0.0105 \times 0.79 \times 980}{2}$$

$$\gamma = 25.6\ dynes\ cm^{-1}$$

مثال 7-2: الى أي حد يمكن ان يرتفع السـائل في انبوبـة شـعرية قطرهـا 0.01 ملم، تم وضعها في سائل كثافته 1.30غـم سـم$^{-3}$. الشـد السـطحي للسـائل يساوي 0.065 نيوتن م$^{-1}$.

$$\gamma = \frac{hr\rho g}{2}$$

$$h = \frac{2\gamma}{r\rho g}$$

$$h = \frac{2 \times 2 \times 0.065}{10^{-5} \times 1.30 \times 10^{-3} \times 9.8} = 2.04\,m$$

مثال 7-3: ما هو الضغط اللازم لمنع الماء من الارتفـاع بانبوبـة شـعرية قطرهـا 10^{-4}سم عند 25م° وضغط 1 جو.

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} = \frac{2(71.97 \times 10^{-3})}{(0.5 \times 10^{-6})101325} = 2.84\,atm$$

مثال 7–4: عند إجراء تجربة لتعيين الشد السطحي للسوائل بطريقة عدد القطرات وجد نزول 55 قطرة من السائل معين مقابل 25 قطرة من الماء لنفس الحجم. إذا كانت كثافة السائل تساوي 0.8 غم سم$^{-3}$ في حين ان كثافة الماء تساوي 0.996 غم سم$^{-3}$ عند نفس الظروف. احسب الشد السطحي للسائل اذا كان الشد السطحي للماء يساوي 72 داين سم$^{-1}$.

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2}=\frac{n_2 d_1}{n_1 d_2}$$

$$\gamma_1=\frac{\gamma_2 n_2 d_1}{n_1 d_2}$$

$$\gamma_1=\frac{72\times0.996\times25}{0.80\times55}=40.7\,dynes\ cm^{-1}$$

مثال 7–5: عند إجراء تجربة لقياس اللزوجه باستخدام جهاز اوستوالد عند درجة حرارة 20م°، وجد ان زمن مرور الماء والايثانول في الجهاز تساوي 80 و175 ثانية على التوالي. إذا كانت كثافة الماء والايثانول تساوي 0.998 و0.790غم سم$^{-3}$ على التوالي ولزوجة الماء عند نفس الدرجة الحرارية تساوي 0.01008 بويز. احسب لزوجة الايثانول.

$$\frac{\eta_1}{\eta_2}=\frac{d_1 t_1}{d_2 t_2}$$

$$\eta_1=\frac{\eta_2 d_1 t_1}{d_2 t_2}=\frac{0.01008\times0.79\times175}{0.998\times80}$$

مثال 7–6: في تجربة لقياس لزوجة السوائل باستخدام جهاز اوستوالد، وجد ان جريان الماء يستغرق 1.52دقيقة في حين ان سائل آخر كثافته تساوي

0.80غم سم$^{-3}$ يستغرق 2.25 دقيقة للمرور عند 20م$^{\circ}$. احسب اللزوجة النسبية واللزوجة المطلقة للسائل اذا كانت كثافة الماء عند 20م$^{\circ}$ تساوي 0.9982غم سم$^{-3}$ ولزوجة الماء المطلقة تساوي 1.005 سنتي بويز.

$$\frac{\eta_1}{\eta_2}=\frac{t_1 d_1}{t_2 d_2}=\frac{0.80\times 2.25}{0.9982\times 1.52}=1.184$$

$$\eta_1 = 1.184\times 1.005 = 1.19\,\text{centipoise}$$

لذلك فان اللزوجة النسبية للسائل تساوي 1.184 واللزوجة المطلقة تساوي 1.19 سنتي بويز.

مثال 7-7: اذا كانت لزوجة السائل تساوي 1.2 × 10^{-3} و0.834 × 10^{-3} كغم م$^{-1}$ ثا$^{-1}$ عند 20 و40م$^{\circ}$ على التوالي. احسب طاقة تنشيط الجريان للايثانول.

$$\log\frac{\eta_1}{\eta_2}=\frac{E_a}{2.303R}\left[\frac{T_2-T_1}{T_1 T_2}\right]$$

$$\log\frac{1.2\times 10^{-3}}{0.834\times 10^{-3}}=\frac{E_a}{2.303\times 8.314}\left[\frac{313.15-293.15}{313.5\times 293.15}\right]$$

$$E_a = 13855.4\,J\,mol^{-1} = 13.855\,KJ\,mol^{-1}$$

مثال 7-8: أي من الجزيئات الآتية قطبية. اذا كانت الجزيئة قطبية عين اتجاه عزم ثنائي القطب من الطرف الموجب الى الطرف السالب.

أ- فلوريد الهيدروجين.

ب- الكلوروفورم.

ج- الاستيلين.

د- البروم.

أ- فلوريد الهيدروجين قطبي. مركز الشحنة الموجبة موجود الى اليسار من الشحنة السالبة.

ب- الكلوروفورم قطبي. جميع الأواصر قطبية. مركز الشحنة الموجبة موجود فوق مركز الشحنة السالبة.

ج- الأواصر في الاستيلين قطبية ولكنها قليلة القطبية ومركز الشحنة الموجبة ومركز الشحنة السالبة في مركز الجزيئة.

د - البروم ليس قطبي

مثال 7-9: أي من الأواصر قطبية في الجزيئات الآتية، وإذا كانت قطبية أي ذرة فيها موجبة أكثر.

أ- $N \equiv N$

ب- $B - N$

ج- $S - Cl$

د- $P = O$

أ- $N \equiv N$ غير قطبية.

ب- $B - N$ قطبية و B موجبة أكثر.

ج- $S - Cl$ قطبية و S موجبة أكثر.

د- $P = O$ قطبية و P موجبة أكثر.

الفصل الثامن

CHAPTER EIGHT

اتزانات الأطوار

Phase Equilibria

الفصل الثامن

اتزانات الأطوار

Phase Equilibria

الفصل الثامن

إتزانات الأطوار

Phase Equilibria

8-1 المقدمة: Introduction

يعرف الطور بأنه ذلك الجزء من النظام الذي يتصف بالتجانس كيميائيا وفيزيائيا، وينفصل عن باقي الأجزاء المتجانسة الاخرى من النظام بواسطة حدود سطحية واضحة.

لغرض التعرف على حالة النظام فمن الضروري تعيين قيم بعض متغيرات الحالة وفي الأقل يجب أن نعرف الحد الأدنى من متغيرات الحالة التي بحاجة إلى تعيين كي يمكن تحديد النظام وهذا يعتمد على طبيعة النظام، مثلاً إذا أخذنا 1000سم^3 من الماء النقي في وعاء وكانت درجة حرارته 298 كلفن وتحت ضغط 1 جو نلاحظ أن الشد السطحي والحجم النوعي ومعامل الانكسار لنماذج مختلفة منه تحمل القيمة نفسها تحت شروط معينة، أي أن كل الخصائص الكيميائية المختلفة (متغيرات الحالة الأخرى) تبقى غير متغيرة، وإذا أخذنا الكمية نفسها من الماء وكانت بتماس مع بخار الماء عند درجة حرارة 298 كلفن فإن ضغط البخار ياخذ قيمة ثابتة مقدارها 23.8 ملم زئبق وتبقى هذه القيمة ثابتة مادام الطوران موجودين معا عند ثبوت درجة الحرارة، وأن بالإمكان تغير حالتي الطورين أو حالة النظام بصورة تامة عند تغير قيمة متغير واحد فقط هو درجة الحرارة. أما كيفية تحديد الحد الأدنى من المتغيرات المطلوبة فهذا سوف يتم النظر إليه خلال هذا الفصل مع شرح مفصل لأنواع من الأطوار.

8- 2 استقرارية الأطوار Stability of phases

عندما تكون المادة في حالة اتزان فإن الجهد الكيميائي لعينة من هذه المادة يكون متشابهاً لجميع الأجزاء. لكي نتأكد من ذلك دعنا نفترض العكس فعندئذ يكون الجهد الكيميائي في نقطة ما مساوياً إلى μ_1 وفي نقطة ثانية مساويا إلى μ_2 وعند انتقال كمية معينة من المادة مقدارها dn من النقطة الأولى إلى النقطة الثانية عند ثبوت درجة الحرارة والضغط فإن التغير في دالة كيبس (dG) سيكون مساوياً إلى ($-d\mu_{(1)}$) في النقطة الأولى و($+d\mu_{(2)}$) في النقطة الثانية وعليه سيكون التغير الكلي:

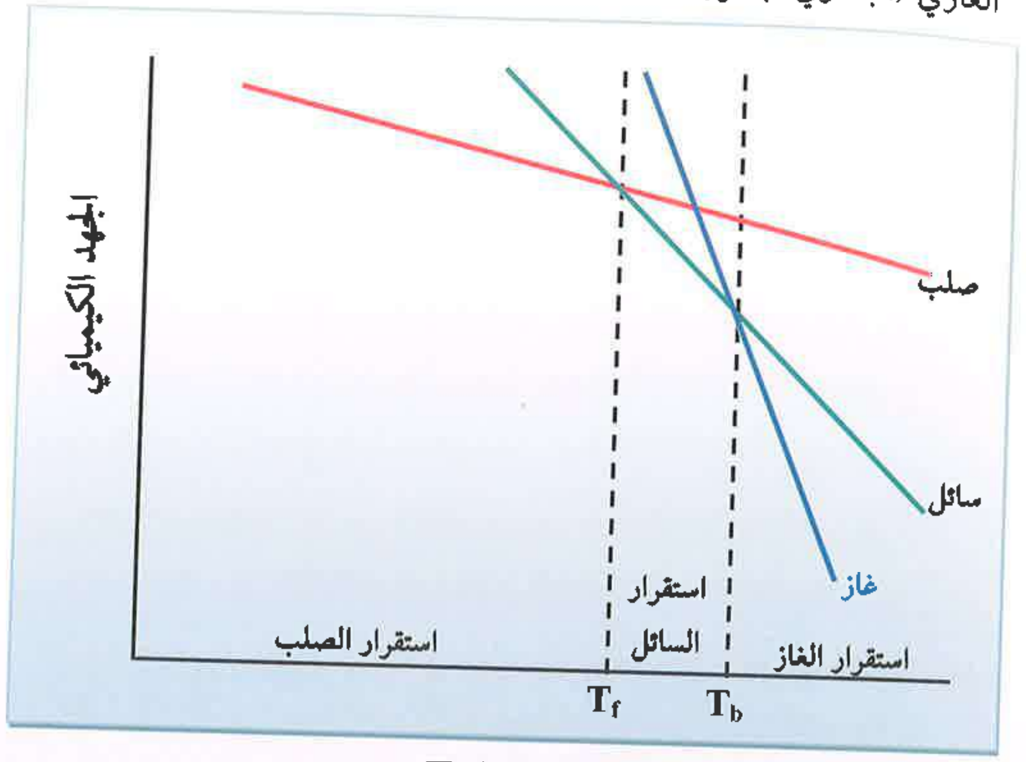
$$dG = (\mu_{(2)} - \mu_{(1)})dn \qquad 8-1$$

وتأسيسا على ذلك فإنه في حالة كون الجهد الكيميائي $\mu_{(1)}$ أكبر من الجهد الكيميائي $\mu_{(2)}$ فإن الانتقال من النقطة (1) إلى النقطة (2) سيكون تلقائيا (لوجود نقصان في دالة كيبس) وهذا يعني أن المادة ليست في حالة اتزان، وعليه فإنه في حالة الإتزان يجب أن يكون:

$$\mu_{(2)} = \mu_{(1)} \qquad 8-2$$

وفي الشكل 8-1 والذي يعبر عن التغير في الجهد الكيميائي بتغير درجة الحرارة، نلاحظ أن الطور الذي يكون الجهد الكيميائي فيه اقل هو الأكثر استقراراً في درجة حرارة معينة إذا كان الجهد الكيميائي للطور السائل $\mu_{(l)}$ عند درجة حرارة وضغط معينين مثلاً اقل من الجهد الكيميائي للطور الصلب $\mu_{(s)}$ والطور الغازي (البخاري) $\mu_{(g)}$ ليكون بذلك الطور السائل هو الأكثر استقراراً وعند انخفاض درجة الحرارة سيرتفع $\mu_{(l)}$ فوق $\mu_{(s)}$ (لاحظ الشكل 8-1) وبذلك يكون الطور الصلب هو الأكثر استقراراً والعملية الطبيعية لذلك هي عملية

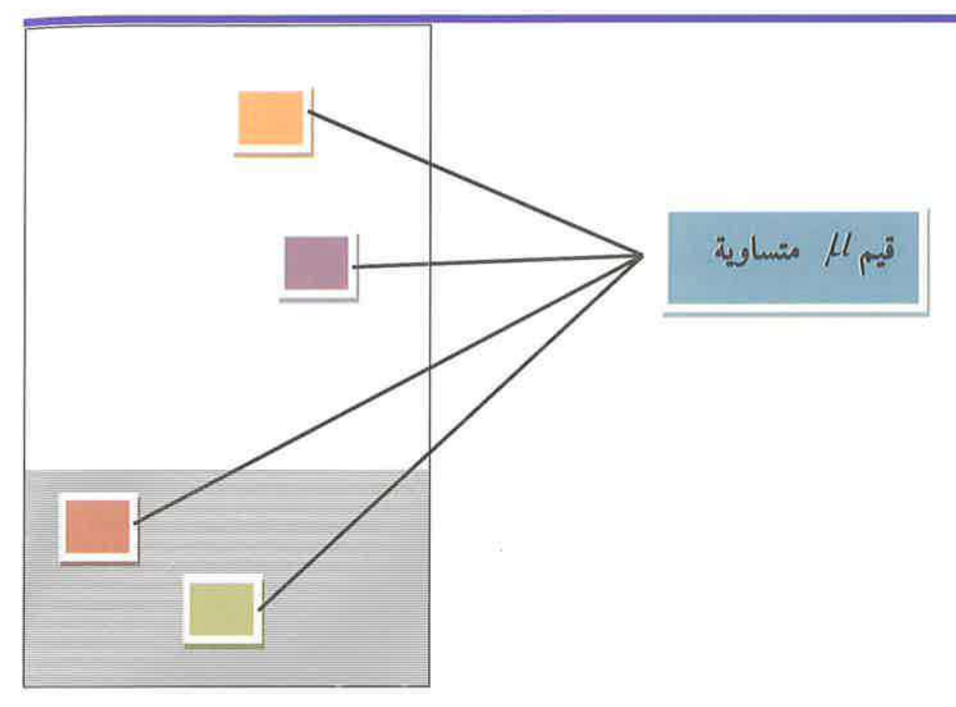
التجمد ويحصل العكس عند ارتفاع درجة يتحول الطور السائل إلى الطور الغازي (البخاري) بصورة تلقائية.



درجة الحرارة / T

شكل 8-1 تغير الجهد الكيميائي مع درجة الحرارة للطور الغازي والسائل والصلب

من النتائج التي تم الحصول عليها من القانون الثاني للثرموديناميك هو أنه عند الإتزان فأن الجهد الكيميائي للمادة هو نفسه في جميع أجزاء المادة وبغض النظر عن عدد الأطوار الموجودة، لذا فأن الجهد الكيميائي للطور السائل والجهد الكيميائي للطور الصلب متساويان عند الإتزان بين الطورين وكذا في مناطق الطور المختلفة.



شكل 8-2 الجهد الكيميائي للطورين الصلب والسائل في حالة الإتزان

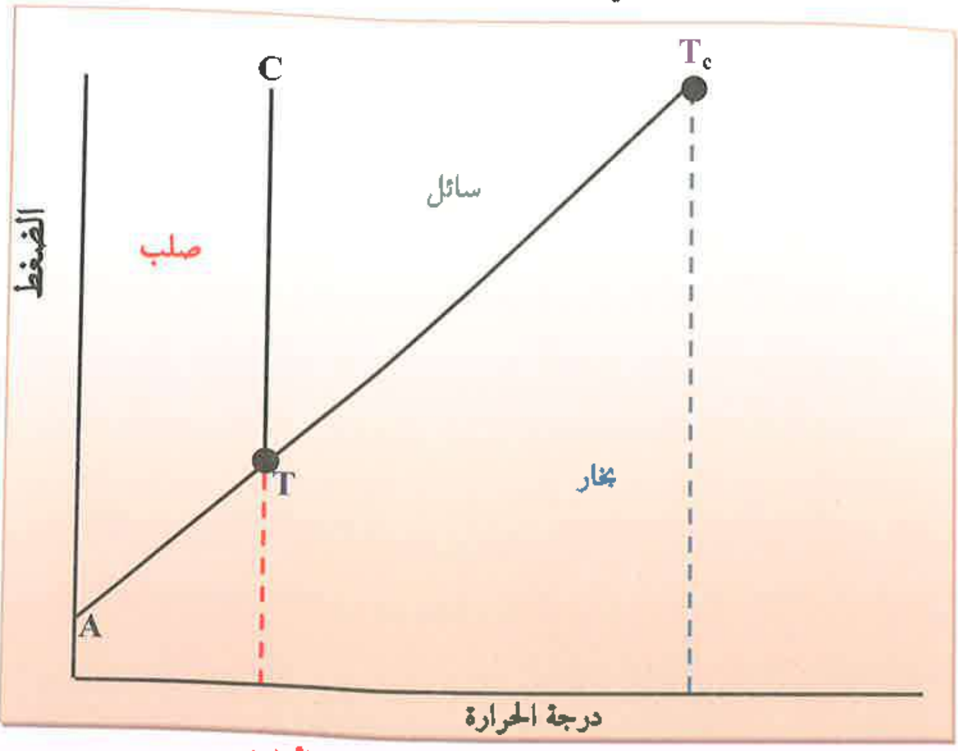
يوضح الشكل 8- 3 مناطق الضغط ودرجة الحرارة بصورة عامة واستقرارية الأطوار المختلفة فيها. أن الطور يكون مستقرا في منطقة معينة تكون درجة الحرارة والضغط فيها قيم محددة وعند تغير احد العوامل (درجة الحرارة أو الضغط) تبدأ عملية انتقال الطور إلى الطور الآخر.

3-8 التوازن في الأطوار: Equilibrium in Phases

يعني المفهوم العام للاتزان عدم حصول تغير في النظام وفي لغة الثرموديناميك يعني عدم تغير خصائص المادة مع الزمن علماً بأن وجود حالة الإتزان العام لا يمكن التوصل إليه بسبب التغيرات المستمرة سواء في النظام أو في المحيط ولغرض فهم التوازن في الأطوار.

دعنا نقوم بدراسة حالة التوازن في نظام بسيط يتكون من مكون واحد.

يمثل الشكل 8- 3 رسما لبيان الأطوار السائل والصلب والبخار وتمثل النقطة (T) النقطة الثلاثية أي وجود الاطوار الثلاثة في حالة إتزان.



شكل 8-3 رسم بياني الأطوار

ويمثل الخط ($T\ T_c$) الإتزان بين الطورين الغازي والسائل والخط TC يمثل خط الإتزان بين الطورين السائل والصلب ويمثل الخط TA خط الإتزان بين الطورين الغازي والصلب.

4-8 حدود الطور Phase boundaries

إن رسم الطور Phase diagram لأي مادة يوضح مناطق الضغط ودرجة الحرارة التي يمكن أن تتواجد عندها الأطوار المختلفة في حالة اتزان. إن الخطوط أو المنحنيات الموضحة بالشكل 8-3 تفصل مناطق الأطوار بعضها عن البعض

الأخر وتسمى حدود الطور Phase boundaries. إن هذه الخطوط أو المنحيات تمثل قيم الضغط ودرجة الحرارة التي يمكن أن يتواجد بها كل طورين في حالة اتزان. هنالك عدة خطوط أو منحنيات بالشكل 8-3 وهي TT_C وTA وTC.

الخط أو المنحنى TT_C هو الحد الفاصل ما بين الطورين السائل والبخار حيث يتواجد الطوران وعلى طول الخط بحالة اتزان فيما بينهما، وكل نقطة من نقاط هذا الخط أو المنحنى تمثل ضغطاً معيناً ودرجة حرارة محددة يتواجد عندهما الطوران في حالة اتزان يسمى هذا المنحنى أو الخط بمنحنى او خط الضغط البخاري.

الخط أو المنحنى TA يمثل الخط أو المنحنى التالي وهو الخط أو المنحنى الفاصل ما بين الطورين الصلب والبخار، وعلى طول الخط أو المنحنى يتواجد الطوران في حالة اتزان.

الخط أو المنحنى TC يمثل خط أو منحنى الإتزان ما بين الطورين الصلب والسائل. هنالك أهمية خاصة لميل المستقيم TC، فإذا كان الميل سالباً (كما هو الحال في رسم الطور لنظام الماء) فهذا يعني ان نقطة انصهار الثلج تنخفض عند زيادة الضغط، وهذا ما معروف بالنسبة للماء حيث أنه يتمدد عند التجمد، أما إذا كان الميل موجباً (كما هو الحال في رسم الطور لنظام ثاني أوكسيد الكاربون) فهذا يعني أن زيادة الضغط تؤدي إلى زيادة ارتفاع درجة الانصهار وهذه هي الخاصية العامة لجميع السوائل (عدا الماء) حيث أن حجمها يتقلص عندما تتجمد.

لا يمكن بأي حال من الاحوال الوصول إلى درجة الغليان عندما يتم تسخين السائل في اناء محكم الاغلاق ولذلك فأن الضغط البخاري يرتفع كلما

ارتفعت درجة الحرارة ونتيجة لذلك فأن كثافة البخار المتكون تزداد كلما ازداد الضغط البخاري. كثافة السائل تقل كذلك في نفس الوقت نتيجة لتمدد السائل بارتفاع درجة الحرارة ويستمر ذلك (ازدياد كثافة البخار ونقصان كثافة السائل) إلى أن يتم تساوي الكثافتين، حيث يزال الفاصل ما بين السائل والبخار وبذلك لا يمكن التمييز ما بين البخار والسائل، ويحصل ذلك عند درجة الحرارة الحرجة Temperature Critical. تتمثل النقطة الحرجة بالنقطة T_C الموضحة بالشكل 8-3.أن الضغط الناتج عند النقطة الحرجة يسمى بالضغط الحرج Critical pressure ويرمز له بالرمز P_C. عند الدرجة الحرجة وفوقها يتكون طور واحد ومتماثل يسمى السائل الحرج الخارق Super - critical ويملأ الأناء حيث لا يبقى أي وجود للطور السائل.

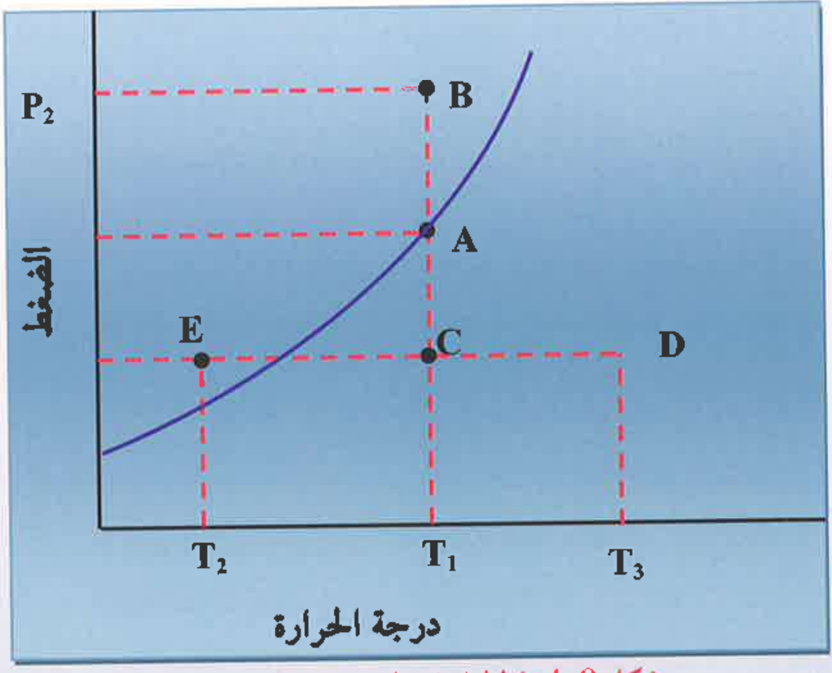
الخطوط أو المنحنيات الثلاثة التي تم ذكرها سابقاً وهي TT_C وTA وTC تتقاطع في النقطة T وهذه النقطة تسمى النقطة الثلاثية Triple Point. في هذه النقطة تكون الأطوار الثلاثة، الصلب والسائل والبخار، في حالة اتزان. تكون هنالك قيمة محددة للضغط ودرجة الحرارة ولا يمكن تغيير أي منهما ولو بمقدار صغير جداً وفي حالة حصول التغير فأن أحد هذه الأطوار سيختفي.

5-8 مخططات اتزان الأطوار: Phases equilibrium diagrams

الشكل 8-4 يمثل مخطط اتزان طورين افتراضي حيث يوجد فيه السائل باتزان مع بخاره يكون عدد الأطوار في هذا النظام يساوي اثنان $(P = 2)$ وعدد المكونات يساوي واحد $(C = 1)$. من تطبيق قاعدة الأطوار نستنتج بأن عدد درجات الحرية يساوي واحد $(F= 1)$. الشكل 8-4 يمثل منحنى بسيط للضغط البخاري المشبع للسائل. إذا أخذنا النقطة A على المنحنى وهي نقطة يتواجد فيها السائل والبخار معاً في حالة اتزان وفيها درجة الحرارة تساوي T_1 وضغطة

البخاري P_1، إن زيادة الضغط البخاري من P_1 إلى P_2 مع بقاء درجة الحرارة ثابتة عند T_1 (النقطة B) يؤدي إلى تكثف البخار وبذلك يتحول النظام إلى نظام ذي طور واحد وهو الطور السائل، تحصل العملية نفسها لو ابقينا الضغط ثابتاً عند P_1 وقمنا بخفض درجة الحرارة من T_1 إلى T_2 (النقطة E). أما إذا تم خفض الضغط البخاري إلى النقطة C حيث تغير الضغط من P_1 إلى P_3 مع بقاء درجة الحرارة ثابتة عند T_1 فإن السائل سوف يغلي ويتحول النظام إلى طور واحد وهو الطور البخاري. تحصل الظاهرة نفسها إذا تم زيادة درجة الحرارة من T_1 إلى T_3 (النقطة D) مع إبقاء الضغط ثابتاً عند P_1.

نستنتج من ذلك أن بقاء الطورين في حالة اتزان مع بعضهما يحصل فقط عندما تكون هنالك درجة حرارية معينة مقابل ضغط محدد وفي حالة بقاء أي من هذين المتغيرين ثابتاً وتغير لمتغير الآخر يعني اختفاء احد الطورين.



شكل 8-4 مخطط اتزان طورين افتراضي

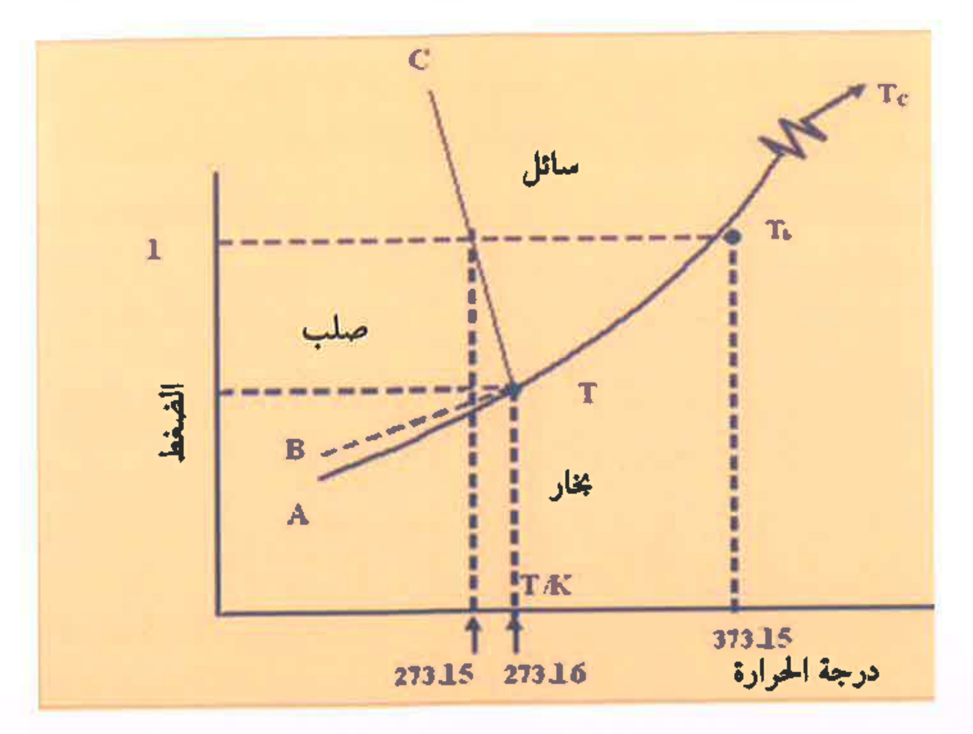
6-8 مخطط الأطوار لنظام الماء: Phases diagrams of Water System

الشكل 8-5 يمثل مخطط الأطوار لنظام الماء (لم يتم الالتزام بالمقياس في الرسم وذلك لتوضيح بعض النقاط المهمة والتي تقع بعيدة عن بعضها البعض).

هنالك مساحات واضحة ومعلمة تخص البخار والسائل والصلب وهي تمثل مناطق وجود هذه الاطوار لوحدها ($P = 1$). هنالك منحنيات تفصل هذه الأطوار عن بعضها البعض وهي تمثل حدود الطور (الخطوط الصلدة) وهي تمثل طورين في حالة اتزان فيما بينهما ($p = 2$).

المنحنى TT_c يمثل الخط البخاري للماء وهو يمثل الحد ما بين الطورين السائل والبخار وفي نهايته يصل إلى درجة الحرارة الحرجة T_c. الدرجة الحرجة للماء تكون عند 647.30 كلفن وتحت ضغط 218.3 جو حيث يوجد عندها طور واحد ومتماثل ويسمى السائل الحرج الخارق Super Critical حيث لا توجد أي حدود ما بين الطورين السائل والبخار.

المنحنى TA يمثل منحنى تسامي الثلج وهو يفصل ما بن الطور الصلب والطور البخاري.



شكل 8-5 مخطط الأطوار لنظام الماء

يمثل امتداد المنحنى TT_c إلى النقطة B (المنحنى TB) منحنى الحالة شبة المستقرة metastable بين الماء فوق المبرد (المبرد الخارق) Super cooled water وبخاره، وهو أقل استقراراً من المنحنى TA حيث أن الماء السائل يوجد بدرجة حرارية 271.15 كلفن (-2م°)، وإذا ما تم القاء بلورات ثلج صغيرة في هذا النظام فأن السائل فائق التبريد سيتجمد وينخفض ضغطه البخاري إلى حد المنحنى TA (يتحول من الحالة الأقل استقراراً إلى الحالة الاكثر استقراراً). في عملية التبريد الخارق Super cooling Process يتم تبريد الماء إلى درجة حرارة تصل إلى 9.4 كلفن بدون أن يتجمد. اكتشفت هذه العملية لأول مرة من قبل

العالم فهرنهايت (1686 –1736) وذلك عام 1724.

المنحنى TC يمثل منحنى اتزان صلب- سائل ويوضح كيفية تغير نقطة انصهار الصلب بتغير الضغط. إن ميل هذا المنحنى سالباً في نظام الماء وهذا يوضح بأن نقطة الانصهار للثلج تنخفض بزيادة الضغط وهذا ما تفسره حقيقة أن الماء السائل يشغل حجماً أقل من الثلج الصلب. أن مثل هذه الحالة غير شائعة بالنسبة للسوائل الأخرى وتعد شاذه وهنالك القليل من المواد لكي يكون ميل المنحنى TC فيها سالباً مثل البزموث والكاليوم.

عند امتداد المستقيم TC إلى الأعلى وعند الضغوط العالية جداً يتكون الثلج بأشكال بلورية مختلفة وتسمى بظاهرة الأشكال المتعددة Polymorphism (وهي مشتقه من الكلمة الاغريقية حيث أن Pollor تعني عدة و Morphism تعني شكل وبذلك فأن الكلمة تعني عدة أشكال). تتكون عند الضغوط العالية ستة أنواع من الثلج حيث يتكونان النوع الأول عند 218.3 جو في حين أن النوع الثاني والثالث يتكون عند ضغط أعلى من 2000 جو والشكل البلوري الرابع للثلج يتكون عند ضغط ما بين 3000- أكثر من 6000 جو والشكل الخامس يتكون عند ضغط أعلى من ذلك. تمتاز هذه الأنواع من الثلج بدرجة انصهارها العالية حيث أن درجة انصهار الثلج من النوع السادس تنصهر عند 373.15 كلفن ولكنه لا يتواجد إلا عند ضغط عالٍ جداً (أكثر من 8000 جو).

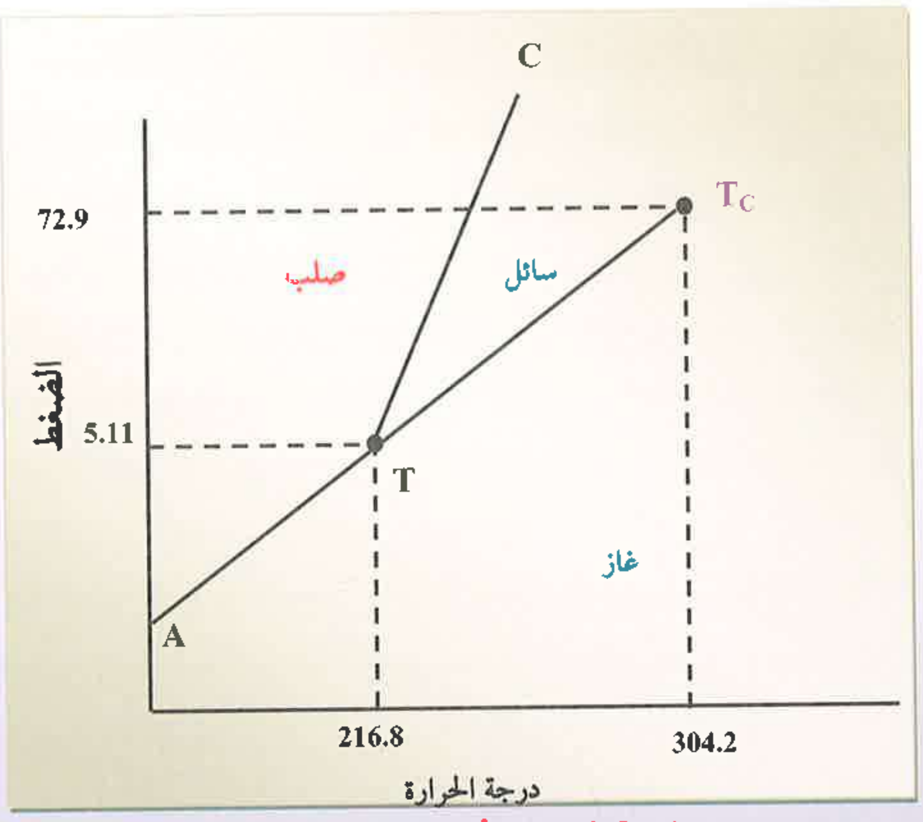
8- 7 منحنى الأطوار لنظام ثاني اوكسيد الكاربون

Phase Diagram for Carbon Dioxide system

عندما نتفحص الشكل 8-6 الذي يمثل رسم الطور لثاني أوكسيد الكاربون بصورة دقيقة نلاحظ اختلافا واضحا بينه وبين الشكل 8-5 ونقاط الاختلاف هي:

1- ان النقطة الثلاثية (T) تقع في منطقة ضغط مرتفع عن تلك الموجودة في رسم الطور لنظام (ثلج- ماء- بخار) حيث أنها تكون في ضغط 5.11 جو ودرجة حرارة 216.16 كلفن وهذا يعني أن ثاني أوكسيد الكاربون الصلب يتحول مباشرة إلى الحالة الغازية دون المرور بالحالة السائلة (يتسامى)، وفي حالة واحدة فقط يمكنه المرور بالحالة السائلة الا وهي، عندما يكون الضغط أكثر من 5.11 جو.

2- المنحنى الذي يكون فيه الطور الصلب مع الطور السائل في حالة اتزان (TC) يميل نحو اليمين أي أن ميل المنحنى موجباً، وهذا يعني أن الزيادة في الضغط ترفع درجة انصهار ثاني أوكسيد الكاربون الصلب.



شكل 8-6 مخطط الأطوار لنظام ثاني أوكسيد الكاربون

8-8 منحنى الأطوار لنظام الهيليوم:

Phases diagram of helium dioxide system

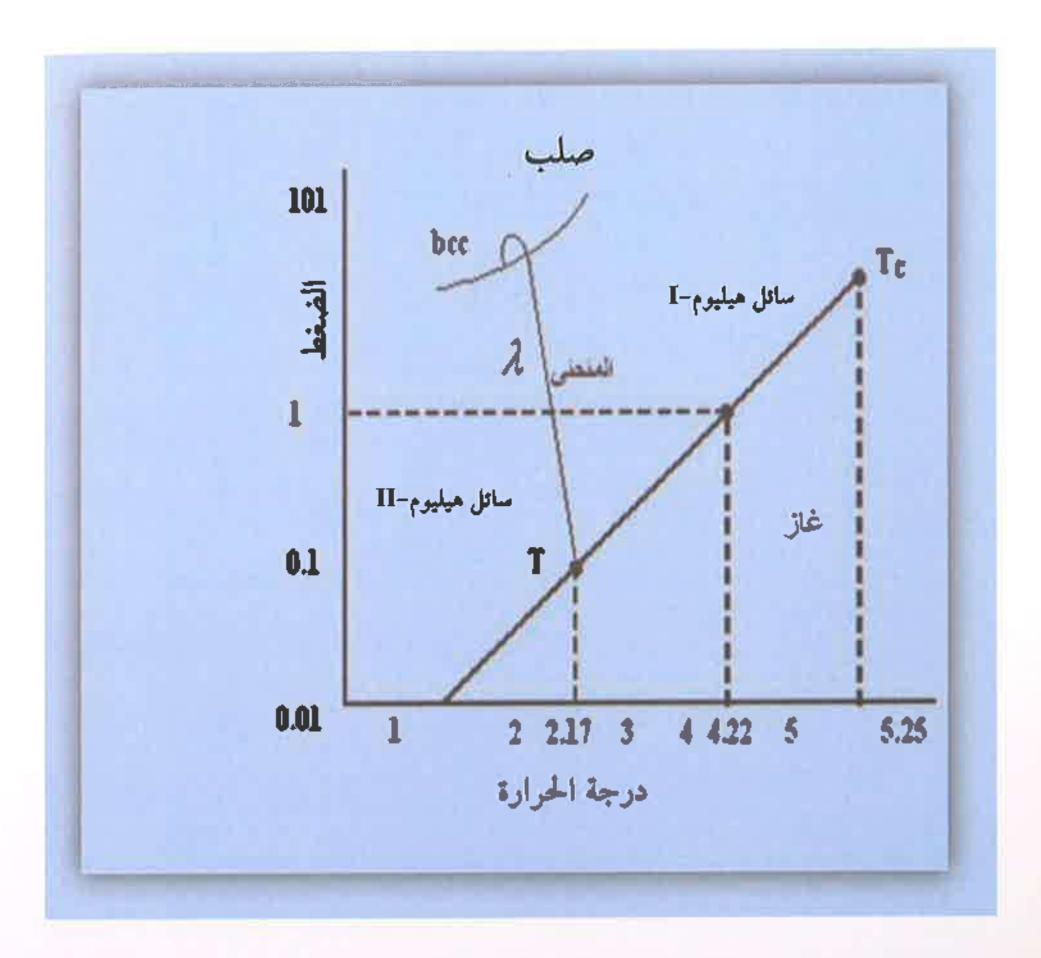
الشكل 8-7 يمثل مخطط الأطوار لنظام الهيليوم. يلاحظ أن الهيليوم يتصرف بصورة غير اعتيادية حتى عند درجات الحرارة المنخفضة جداً. يتميز مخطط الأطوار لهذا النظام بالآتي:

1- لا يتواجد الطور الصلب والطور الغازي في حالة اتزان إطلاقاً.

2- للهيليوم النقي منحنى اتزان ما بين طورين سائلين (سائل- سائل) ويسمى هذا الخط بخط λ (lambda line) وأن الهيليوم (He-I) يتصرف كسائل اعتيادي.

3- السائل الآخر وهو هيليوم (He– II) ويسمى السائل الخارق Super – fluid ويسمى كذلك لأنه ينساب بدون لزوجة.

4- هنالك شكلان بلوريان من صلب الهيليوم وهي الربط المغلف السداسي Hexagonal closed packing ويرمز له بالرمز (Hcp) والشكل البلوري الآخر هو المكعب مركزي الجسم Body – centered cubic ويرمز له بالرمز (bcc)



شكل 8-7 رسم الطور للهليوم

8-9 قاعدة الاطوار Phase Rule

اكتشفت معادلة قاعدة الأطوار أول مرة من قبل العـالم ويـلارد كيـبس في عام 1878، ونظراً لنشرها في مجلة غـير مشـهورة فقـد بقيـت هـذه المعادلـة قيـد النسيان حوالي عشرين سنة. ان هذه المعادلة تعطي العلاقات بين عـدد درجـات

الحرية Degree of Freedom (F) لنظام يحتوي على مجموعة متزنة من المكونات Components (C) مع عدد أطوار Phases (P) الموجودة في النظام.

تنص قاعدة الأطوار Phases rule على أن:

(عدد درجات الحرية Number of freedom (F) وعـدد الأطـوار (P) Number of Phases وعـدد المكونـات Number of components (C) في نظام موجود في حالة اتزان تام ترتبط فيما بينها بالعلاقة الآتية):

$$F = C - P + 2 \qquad 8-3$$

ولاجل الإيضاح لابد من القيام بتعريف بعض التعـابير الـتي ورد ذكرهـا قبل الدخول في تفصيلات هذه القاعدة.

8-9-1 عدد درجات الحرية: Degree of Freedom

لقد ذكرنا في الفصول السابقة بـان هنالـك نـوعين مـن الخصـائص يمكـن بواسطتها وصف الطور في النظام (أي نظـام) وأحـدى هـذه الخصـائص تسـمى بالخصائص الشاملة (Extensive Properties) وهذا النوع من الخصائص يعتمد على كمية الطور مثل وزن الطـور وحجمـه، أمـا النـوع الثـاني مـن الخصـائص فيسمى بالخصائص المكثفة أو المركزة (Intensive Properties) وهذا النـوع مـن الخصائص لا يعتمد على كمية الطور وتكون قيمة الخاصية متساوية سواء للطور بكامله أو لاي جزء منه مثل الكثافة ودرجة الحـرارة ومعامـل الانكسـار، وهـذا النوع الاخير هو الذي يهمنا عند توضيح درجات الحرية حيث أن عدد درجـات الحرية يعني عدد المتغيرات المكثفة الـتي يمكنهـا اختيارهـا بصـورة مسـتقلة لكـي نتمكن بوساطتها تعريف النظام تعريفا كـاملا و مـن ثـم تصبح قـيم المتغيرات المكثفة الاخرى ثابتة، فمثلا بامكاننا تحديد حالة نظام يتكون من سائل الماء فقـط

عند قيم محددة لدرجة حرارة الماء وضغطه لانه في درجة حرارة وضغط معينين سوف تكون لسائل الماء قيم ثابتة لخصائصه المركزة مثل الشد السطحي ومعامل الانكسار والكثافة، او بمعنى اخر انه بالامكان وصف العينة وصفا كاملا عندما نحدد اية خاصيتين من الخواص المكثفة لسائل الماء.

نستنتج من ذلك أن عدد درجات الحرية للنظام المتزن يعني أقل عدد من المتغيرات المكثفة التي يمكن تغييرها بصورة مستقلة دون أن يحصل تغير في عدد أطوار هذا النظام.

8-9-2 عدد المكونات: Number of Component

يمكن تعريف عدد المكونات بانه اقل عدد من المواد الكيميائية القابلة للتغير بصورة مستقلة والموجودة في أطوار النظام المختلفة. فمثلاً في نظام السائل وبخاره والذي يوجد فيه طوران هما الطور السائل والطور البخاري فان هذا النظام يحتوي على مكون واحد بينما في حالة نظام المحلول الذي يحتوي على مذاب وبخار المذيب فان النظام له طوران وكذلك مكونان وهنالك معادلة يمكن بواسطتها حساب عدد المكونات وهي:

$$C = N - R \qquad 8-4$$

حيث N تمثل العدد الكلي للمواد الكيمياوية الموجودة في النظام وR تمثل عدد التوازنات الكيماوية والنسب المتكافئة بين بعض الاصناف التركيبية في النظام اما في حالة المحاليل الايونية فان المعادلة 8-4 ستحور إلى الشكل الاتي:

$$C = N - R - 1 \qquad 8-5$$

8-9-3 عدد الاطوار: Phases numbers

لقد تطرقنا في مقدمة هذا الفصل إلى تعريف الطور وأوضحنا بأنه يمثل ذلك الجزء من النظام المتجانس فيزيائياً وكيميائياً في كل جزء من أجزائه، وتفصله عن الأطوار الأخرى حدود واضحة ومتميزة سميت بحدود الطور Phase boundaries. مثلاً وجود قطعة من الثلج في قدح من الماء تكون معالم القطعة واضحة وكذلك حدودها التي تفصلها عن الماء وهي تمثل الطور الصلب الذي توجد لديه حدود تفصله عن الطور السائل.

يوصف النظام بأنه متجانس Homogenous system إذا كان النظام يتكون من طور واحد فقط، أما النظام الذي يتكون من أكثر من نظام فيسمى نظام غير متجانس Heterogeneous system. ولتوضيح كيفية التعرف وبصورة صحيحة على عدد الأطوار دعنا نتفحص الأمثلة التوضيحية الآتية:

1- **الثلج يمثل طوراً واحداً إذا كان على شكل قطع صغيرة او كبيرة**، ولكن في حالة وجود عدد من الأشكال البلورية المختلفة من الثلج لا يمكن عدّها طوراً واحداً ولكن كل شكل بلوري منها يمثل طوراً واحداً.

2- **وجود ملح الطعام في الماء** يمثل طوراً واحداً متجانساً بالرغم من احتوائه على أيون الصوديوم وايون الكلور والماء.

3- **وجود خليط من الغازات تامة الامتزاج تعد طوراً غازياً واحداً.**

4- **خليط السوائل تامة الامتزاج يعد طوراً واحداً.**

5- **خليط السوائل عديمة الامتزاج** تكون أكثر من طور وعدد الأطوار فيها يساوي عدد الحدود الفاصلة بين الأطوار زائد واحد.

6- **المحاليل المتجانسة للمواد الصلبة المختلفة تكون طوراً واحداً** بغض النظر

عن المركبات الكيميائية التي تكونها.

7- **كل شكل بلوري خاص من المواد الصلبة ويشكل طوراً واحداً في حالة تشابه التركيب الكيميائي أو اختلافه**، فمثلاً كل صورة بلورية من صور الكبريت تكون طوراً مستقلاً عن الشكل البلوري الآخر.

إن عملية تحديد عدد المكونات يتطلب معرفة عدد الأنواع الكيميائية (عدد المركبات الكيميائية) الموجودة في النظام وهو في حالة الإتزان أولاً ثم بعدها يجب معرفة عدد المعادلات الكيميائية التي تربط بين هذه المكونات وكذلك يتطلب معرفة العلاقة بين تراكيز المكونات الكيميائية. لغرض التعرف على كيفية حساب ذلك دعنا نتفحص الأمثلة الآتية:

أ- عند إذابة ملح الطعام في الماء تكون لدينا أربعة مركبات كيميائية وهي:

H_2O, $NaCl$, Na^+, Cl^-

توجد هنالك حالة اتزان ما بين كمية NaCl المتفككة وكذلك عدد الأيونات المتكونة من Na^+ ,-Cl وهنالك توازن آخر وهو أن عدد أيونات Na^+ يجب أن يساوي دائماً عدد أيونات Cl^- وبذلك فإن العدد الكلي للمكونات في هذا النظام يساوي:

$$C = 4 - 1 - 1 = 2 \qquad 8-6$$

هنالك رأي علمي يقول بأن الماء الموجود في هذا النظام يمكن أن يكون ايونات الهيدرونيوم (H_3O^+) وكذلك أيونات الهيدروكسيل (OH^-) لكن بالطريقة نفسها يمكن اختزال عدد اثنين منها لأن هنالك اتزاناً ما بين تفكك جزيئات الماء وتكوينها لهذين المركبين الكيميائين وكذلك هنالك تساوي فيما بين تركيزهما:

$$[H_3O^+] = [OH^-] \qquad 8-7$$

وبذلك فإن إضافة العدد اثنين نتيجة لوجود H_3O^+ و OH^- في النظام يحتم اختزال اثنين كذلك وبذلك تكون النتيجة النهائية صفراً.

ب- عند خلط كميات من غازات لا تتفاعل مع بعضها البعض مثل الهيليوم والهيدروجين والاركون، فإن هذا الخليط يكون بحالة اتزان دائماً بغض النظر عن تركيز أي مكون من مكونات هذا النظام لذا فأن العدد للمكونات في هذا النظام يساوي ثلاثة.

ج- عند خلط كمية من الغازات مع بعضها البعض وكانت هذه الغازات تتفاعل مع بعضها البعض مثل خلط كمية مع غاز الهيدروجين وغاز اليود وغاز يوديد الهيدروجين. إن هذا النظام يحتوي على ثلاثة مركبات كيميائية وهي H_2 و I_2 و HI، ولكن هذه المركبات ترتبط فيما بينها بالمعادلة الكيميائية الآتية:

$$H_{2(g)} + HI_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)} \qquad 8-8$$

وهذا يعني أن ثابت الإتزان K يساوي:

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \qquad 8-9$$

وكذلك فأن:

$$[H_2] = [I_2] \qquad 8-10$$

أي أن تركيز الغازين متساو وبذلك فأن العدد الكلي لمكونات مثل هذا النظام متساوي:

$$C = 3 - 1 - 1 = 1 \qquad 8-11$$

د- في النظامين المتوازنين الآتيين:

$$NH_4Cl_{4(s)} \rightleftharpoons HCl_{(g)} + NH_3 \quad 8-12$$

$$CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \quad 8-13$$

يعبر عن ثابت الإتزان للتفاعل الأول المعادلة 8-12 كما يأتي:

$$K = [NH_3][HCl] \quad 8-14$$

كما أن المكونين NH_3 وHCl متساويان بالتركيز:

$$[NH_3] = [HCl] \quad 8-15$$

وبذلك فأن العدد الكلي للمكونات يساوي:

$$C = 3 - 1 - 1 = 1 \quad 8-16$$

أما النظام المذكور بالمعادلة الثانية المعادلة 8-13، فأن ثابت الإتزان يعبر عنه بالآتي:

$$K = [CO_2] \quad 8-17$$

لا يمكن لهذا النظام أن يعامل مثل معاملة النظام الأول (نظام كلوريد الأمونيوم) لأنه بالرغم من أن عدد مولات CaO يساوي عدد مولات CO_2 ولكن تركيزهما غير متساو، وبذلك فأن العدد الكلي لمكونات هذا النظام يساوي:

$$C = 3 - 1 = 2 \quad 8-18$$

8- 10 اشتقاق قاعدة الطور: Derivation the Phase rule

لقد عرفنا عدد درجات الحرية F بأنها أقل عدد من المتغيرات المركزة (المكثفة) التي يمكن تغيرها بصورة مستقلة دون أن يحصل تغير درجات الحرية

سيساوي المجموع الكلي للمتغيرات المستقلة ينقص منه عدد المتغيرات المعرفة للنظام (عدد معادلات الإتزان التي تربط المتغيرات المستقلة).

إذا افترضنا وجود نظام بمكون واحد وله طوران، فعند ثبوت درجة الحرارة والضغط فأن الجهد الكيميائي للطورين متساو:

$$\mu_1^{\alpha}=\mu_1^{\beta}=\mu_1^{\alpha}=............\mu_1^{\rho} \qquad 8-19$$

وبذلك سيكون لدينا معادلات متشابهة للمعادلة 8-20 لكل مكون من المكونات الموجودة في النظام وهذا يعني بأن المعادلات الآتية ستمثل الجهد الكيميائي لنظام يتكون من عدد C من المكونات:

$$\mu_1^{\alpha}=\mu_1^{\beta}=\mu_1^{\gamma}=.........\mu_1^{\rho}$$

$$\mu_2^{\alpha}=\mu_2^{\beta}=\mu_2^{\gamma}=.........\mu_2^{\rho}$$

$$\mu_3^{\alpha}=\mu_3^{\beta}=\mu_3^{\gamma}=.........\mu_3^{\rho} \qquad 8-20$$

$$\vdots$$

$$\mu_C^{\alpha}=\mu_C^{\beta}=\mu_C^{\gamma}=.........\mu_C^{\rho} \qquad 8-21$$

إن وجود عدد C من المكونات يعني بأننا يمكن أن نتعرف على تركيب النظام بصورة تامة بواسطة (C-1) من التركيز إذا كان التعبير عن هذه التراكيز بوساطة الكسر المولي أو النسبة الوزنية وذلك لأن التركيز الأخر المتبقي يمكن التعرف عليه بصورة تلقائية عند معرفة البقية حيث أن:

$$\chi_1+\chi_2+\chi_3+............+\chi_n=1 \qquad 8-22$$

وإذا كان النظام مكون من P من الأطوار فيجب أن يكون تعبير التركيز يساوي [P(C-1)]، إذا اضفنا تعبيرين آخرين وهما درجة الحرارة والضغط فأن العدد الكلي للمتغيرات سيصبح [P(C-1) + 2]. وبالعودة للمعادلة 8-21 فأننا نحتاج إلى (P−1) من المعادلات لوصف حالة النظام، فلو كان لدينا طوران لكون واحد في حالة اتزان فلا توجد سوى علاقة اتزان واحدة فقط بينهما وإذا كان لدينا عدد 2 من المكونات فأن العدد الكلي لمعادلات الإتزان سيساوي [P(C-1)] وبذلك فأن عدد درجات الحرية F سيساوي:

$$K = [P(C-1)+2] - [C(P-1] \qquad 8-23$$

وبذلك فان:

$$F = C - P + 2 \qquad 8-24$$

11-8 تطبيقات قاعدة الطور: Applications of Phase rule

إن وصف نظام يتكون من غاز نقي يتطلب تحديد متغيرين وهما درجة الحرارة والضغط أو درجة الحرارة والتركيز أو الضغط والتركيز ومن تحديد المتغيرين يمكن حساب المتغير الآخر من معادلة الحالة، وهذا يعني بأن عدد درجات الحرية يساوي اثنين وعند حساب ذلك من تطبيق قاعدة الطور نرى بأنها تساوي اثنين:

$$F = C - P + 2 = 1 - 1 + 2 = 2 \qquad 8-25$$

ويسمى مثل هذا النظام بنظام ثنائي المتغير Bivariant system.

إذا كان لدينا نظام ذي مكون واحد وبطورين وبحالة اتزان (اتزان طور سائل مع طور البخار) فهنالك حاجة إلى تحديد متغير واحداً فقط لوصف النظام مثل درجة الحرارة أو الضغط وذلك لأن تحديد أحد المتغيرين يجعل من تحديد

المتغير الثاني تلقائياً وذلك لوجود ضغط ذو كمية محدودة مقابل كل درجة حرارية، وهذا يعني بأن عدد درجات الحرية يساوي واحد. عند تطبيق قاعدة الطور على مثل هذا النظام يعطي قيمة F وتساوي واحد:

$$F = C - P + 2 = 1 - 2 + 2 = 1 \qquad 8-26$$

ويسمى مثل هذا النظام بنظام أحادي المتغير univariant system

عند النقطة الثلاثية لنظام يتكون من مكون واحد فهذا يعني وجود ثلاثة أطوار في حالة اتزان، وبهذه الحالة لا يمكن تغيير أي متغير وإذا ما تم ذلك فأن حالة الإتزان بين الأطوار الثلاثة ستختفي ويختفي معها أحد الأطوار. هذا يعني أن عدد درجات الحرية يساوي صفراً عند تطبيق قاعدة الطور نرى بأن F تساوي صفر.

$$F = C - P + 2 = 1 - 3 + 2 = 0 \qquad 8-27$$

ويسمى مثل هذا النظام بالنظام غير المتغير Invariant system

نستنتج من الأمثلة أعلاه بأنه كلما زاد عدد الأطوار في النظام كلما قل عدد درجات الحرية كما نستنتج بأن عدد درجات الحرية للنظام ذي المكون الواحد يتراوح ما بين صفر واثنتين.

الجدول 8-1يمثل عدد المكونات والقيمة الصغرى والقيمة العظمى لعدد الأطوار وعدد درجات الحرية.

جدول 8-1 العلاقة بين عدد المكونات وعدد الأطوار وعدد درجات الحرية

عدد المكونات C	القيمة الصغرى لعدد الأطوار P_{min}	القيمة العظمى لعدد الأطوار P_{max}	القيمة الصغرى لعدد درجات الحرية F_{min}	القيمة العظمى لعدد درجات الحرية F_{max}
1	1	3	0	2
2	1	4	0	3
3	1	5	0	4
4	1	6	0	5

أمثلة الفصل الثامن

مثال 8-1: احسب الجهد الكيميائي للثلج وللماء السائل عند زيادة الضغط من 1 بار الى 2 بار عند صفر درجة مئوية. كثافة الثلج والماء السائل تحت نفس الظروف تساوي0.917 و 0.999غم سم-3.

$$\Delta\mu = \frac{M\Delta P}{\rho}$$

$$\Delta\mu_{(ice)} = \frac{18\times10^{-3}\times1\times10^{5}}{917} = 1.97\,J\,mol^{-1}$$

$$\Delta\mu_{(water)} = \frac{18\times10^{-3}\times1\times10^{5}}{999} = 1.80\,J\,mol^{-1}$$

مثال 8-2: احسب رياضياً مقدار تأثير الضغط على درجة غليان السائل.

$$\Delta V_{vap} = V_{m(g)} - V_{m\,(l)} \simeq V_{m(g)}$$

وبتطبيق قاعدة تورتون (كما سيتم توضيحها في الفصول القادمة ان شاء الله)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{85}{24.4\times10^{-3}} = 3.48\times10^{3}\,P_a K^{-1}$$

$$= 0.0348\,atmK^{-1}$$

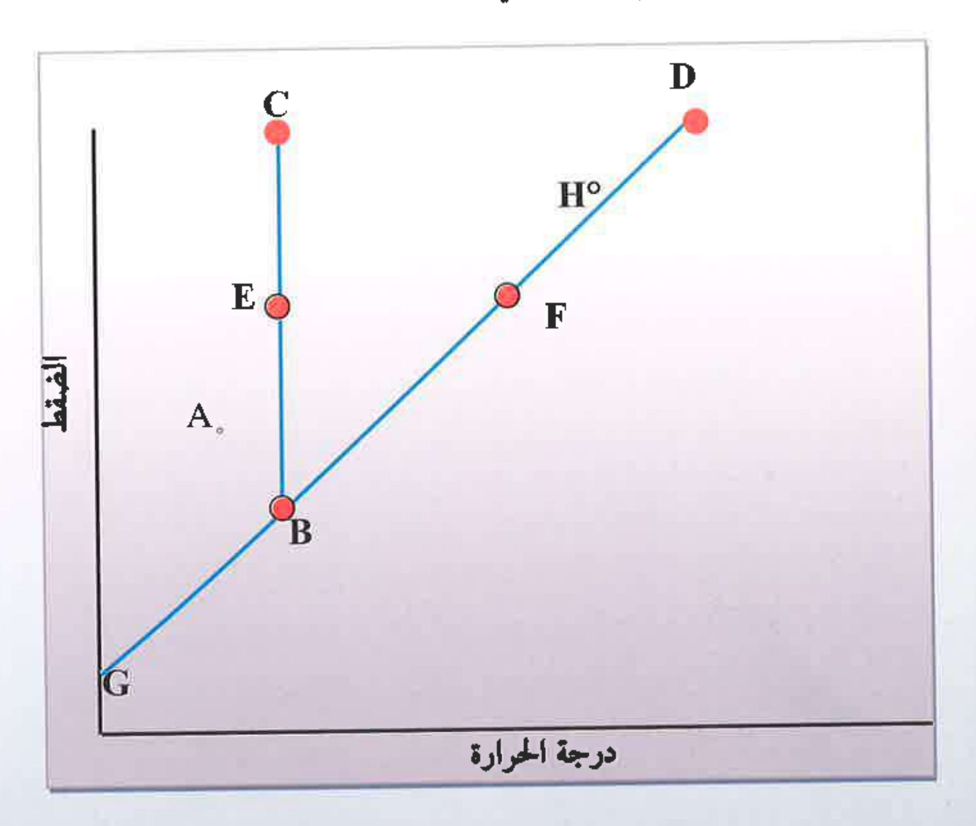
$$\frac{dT}{dP} = 28.7\,K\,atm^{-1}$$

لذا فان الزيادة بالضغط بمقدار 0.1 جو نتوقع ارتفاع درجة الغليان بمقدار 3 درجات مطلقة تقريباً

مثال 8-3: اذا ما تعرضت يد الانسان للاحتراق بماء مغلي بدرجة حرارة 100°م او ببخار الماء بنفس الدرجه الحرارية (100°م)، أي نوع من هاتين الحالتين تسبب حرقاً اكبر؟ ولماذا؟.

الاحتراق ببخار الماء عند 100°م يكون اكبر لان تحول بخار الماء الى سائل بالدرجة الحرارية نفسها يعطي حرارة قدرها 40.7 كيلو جول مول$^{-1}$.

مثال 8-4: المخطط الآتي يمثل منحني الاطوار للمادة x:



أ- ماهي الاطوار الموجودة في النقاط A وE وF وH وB.

ب- حدد النقطة الحرجة والنقطة الثلاثية.

ج- حدد المنحني الذي يفصل بين طوري الصلب والغاز.

د- ماذا يحصل لو تم رفع درجة الحرارة وبثبوت الضغط في النقطة A.

أ- A: صلب، E: صلب، F: سائل+ غاز، H: سائل، B: صلب+ سائل + غاز.

ب- النقطة الحرجة هي D والنقطة الثلاثية هي B.

ج- المنحني B G

د- المادة الصلبة تنصهر اولاً ثم تتبخر بعد ذلك.

مثال 8-5 ضغوط التسامي للكلور الصلب في درجات مختلفة هي كما يأتي:

352 باسكال في ـ 112م°

35 باسكال في ـ 126.5م°

والضغوط البخارية للكلور السائل في درجات حرارية مختلفة كما يأتي:

1590 باسكال في ـ 110م°

7830 باسكال في ـ 80م°

احسب ما ياتي:

1- انثالبية التسامي

2- انثالبية التبخر

3- انثالبية الانصهار

4- درجة الحرارة عند النقطة الثلاثية

من المعلوم ان علاقة الانثالبي بدرجة الحرارة والضغط هي كما ياتي:

$$\Delta H = \frac{R\ T_1\ \ T_2}{T_2\ -\ T_1} \ln \frac{P_2}{P_1}$$

1- لحساب حرارة الانصهار ΔH_{sub}

$$\Delta H_{sub} = 2.303 \frac{R\ T_1\ T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{P_2}{P_1}$$

$$= \frac{2.303 \times 8.314 \times 161.15 \times 146.65}{14.5} \log \frac{352}{35}$$

$$=3104\ k\,J\,mol^{-1}$$

وذلك فان حرارة التسامي= 4.31 كيلو جول مول$^{-1}$

2- يمكن حساب حرارة التبخر ΔH_{vap} كما ياتي:

$$\Delta H_{vap} = \frac{2.303 \times 8.314 \times 173.15 \times 193.15}{20} \log \frac{7830}{1590}$$

=22.1 كيلو جول مول$^{-1}$

3- يمكن حساب حرارة الانصهار بعد إن عرفنا حرارة التسامي وحرارة التبخر حسب العلاقة الآتية:

$$\Delta H_{fus} = \Delta H_{sub} - \Delta H_{vap}$$

31.4 – 2.1 = 9.3 كيلو جول مول$^{-1}$

4- في حالة الصلابة:

$$2.303\ Log\,P_{(solid)} = 2.303 \log 532 \frac{31400}{8.314}\left(\frac{1}{173.15} - \frac{1}{T}\right)$$

$$= 29.300 - \frac{37.77}{T}$$

وفي حالة السيولة

$$2.303 \log P_{(liquid)} = 2.303 \log 1590 + \frac{22100}{8.314}\left(\frac{1}{173.15} - \frac{1}{T}\right)$$

$$= 2.723 - \frac{2658}{T}$$

وفي النقطة الثلاثية تكون الضغوط متساوية وعلية:

$$29.300 - \frac{3777}{T} = 22.723 - \frac{2658}{T}$$

ومن العلاقة اعلاه يمكن إيجاد:

$$T = 107.1\ ^{\circ}K = -103\ ^{\circ}C$$

أي ان درجة الحرارة عند النقطة الثلاثية تساوي- 103م°

مثال 8-6: اذا علمت بان الضغط البخاري لثاني اوكسيد الكاربون في حالة الصلبة والحالة السائلة يعبر عنة حسب المعادلات الآتية:

$$\log\left(P_{solid}\right) = 11.986 - \frac{1360}{T}$$

$$\log\left(P_{solid}\right) = \frac{9.729}{T} - 874$$

احسب درجة الحرارة والضغط عند النقطة الثلاثية لثاني اوكسيد الكاربون.

عند النقطة الثلاثية يكون الضغط البخاري لحالة الصلابة مساوي للضغط البخاري لحالة السيولة.

$$P_{(solid)} = P_{(liquid)}$$

ويذلك وباستخدام المعادلات اعلاه نحصل على:

$$11.986 - \frac{1360}{T_{(t,p)}} = 9.729 - \frac{874}{T_{(t,p)}}$$

حيث ان $T_{(t,p)}$ تمثل درجة الحرارة عند النقطة الثلاثية.

$$T_{(t,p)} = 215.3K$$

وبذلك فان درجة الحرارة في النقطة الثلاثية = 215-3 كلفن

$$\log\left(P_{t,p}\right) = 11.986 - \frac{1360}{T}$$

حيث ان $P_{(t,p)}$ يمثل الضغط عند النقطة الثلاثية فلذلك.

$$P_{(t,p)} = 4.70 \times 10^5 \text{ pa}$$

من النتيجة نلاحظ ان الضغط عند النقطة الثلاثية هو اكبر من 1 جو (1.33 × 10 باسكال) لان ثاني اوكسيد الكاربون لا يمكن ان يكون سائلا في الضغط الجوي الاعتيادي.

مثال 8-7: احسب عدد المكونات لنظام غازي يحتوي على غازات الهيدروجين والنتروجين والامونيا.

تكون حالة التوازن في هذا النظام كما ياتي:

$$2NH_{3(g)} \leftrightarrow N_{2(g)} + 3H_{2(g)}$$

وفق ذلك فان N يساوي 3 و R يساوي1، وعليه:

$$C = N - R$$

$$C = 3 - 1 = 2$$

أي ان عدد المكونات يكون 2 وبذلك يمكن ان يحضر هذا النظام بوجود غاز الامونيا واي من الغازين الاخرين اما اذا كانت النسبة مابين H وN هي 1:3 فان R يساوي 2 نتيجة للعلاقة المتكافئة وعلية:

$$C = N - R$$
$$C = 3 - 2 = 1$$

ويكون بذلك عدد المكونات 1 ويمكن تحضير هذا النظام من الامونيا فقط.

مثال 8-8: احسب عدد المكونات لنظام يحتوي على غازي كلوريد الهيدروجين والامونيا وعلى كلوريد الامونيا الصلب.

في هذا النظام يوجد طوران هما الطور الصلب والطور الغازي والتوازن الكيمياوي في هذا النظام هو:

$$NH_4Cl_{(s)} \leftrightarrow NH_3{}_{(g)} + HCl_{(g)}$$

ولوجود توازن واحد فان R =1 وعليه فان:

$$C = N - R$$
$$C = 3 - 1 = 2$$

إن عدد المكونات يساوي 2 اما في حالة احتفاظ النظام بنسبة 1:1 في تركيز غازي الامونيا وكلوريد الهيدروجين ففي هذه الحالة تكون R تساوي 2 وعدد المكونات سيكون مساويا لواحد.

مثال 8-9: ماهو اكبر عدد من الاطوار التي يمكن ان توجد في حالة توازن في درجة حرارة وضغط ثابتين.

أ- نظام ذو مكون واحد

ب- نظام ذو مكونين

ج- نظام ذو ثلاثة مكونات

أ-

$$F = C - P + 2$$
$$0 = 1 - P + 2$$
$$P = 0$$

ب-

$$0 = 2 - P + 2$$
$$P = 4$$

ج-

$$0 = 3 - P + 2$$
$$P = 5$$

مثال 8-10:

أ- محلول مشبع من كبريتات الصوديوم (Na_2SO_4) مع وجود زيادة من الملح يغلي في وعاء مغلق. احسب عدد الأطوار وعدد المكونات الموجودة فيه. ما هو عدد درجات الحرية؟

ب- في حالة كون المحلول المذكور غير مشبع احسب الأطوار وعدد المكونات وعدد درجات الحرية وعرفها.

أ- ان عدد المكونات =2

وهما: Na_2SO_4 و H_2O

اما عدد الاطوار فيساوي 3 وهي:

الملح الصلب، المحلول السائل، والبخار وذلك لان المحلول في حالة غليان وفي وعاء مغلق.

يمكن حساب عدد درجات الحرية حسب المعادلة:

$$F = C - P + 2$$
$$= 2 - 3 + 2$$
$$= 1$$

وفي هذه الحالة يتم تغير الضغط فيجب أيضا تغير درجة الحرارة وذلك للحفاظ على غليان المحلول والعكس صحيح أيضا.

ب- ان عدد المكونات = 2

وهما: Na_2SO_4 و H_2O

اما عدد الاطوار فيساوي 2 وهما:

- المحلول السائل والبخار.
- اما عدد درجات الحرية

$$P = 2 - 2 + 2$$
$$= 2$$

وفي هذه الحالة يمكن ان يتم تغير كمية الملح المذاب والضغط مع تغير مناسب في درجة الحرارة لكي نحافظ على الغليان.